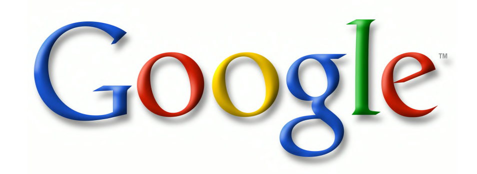
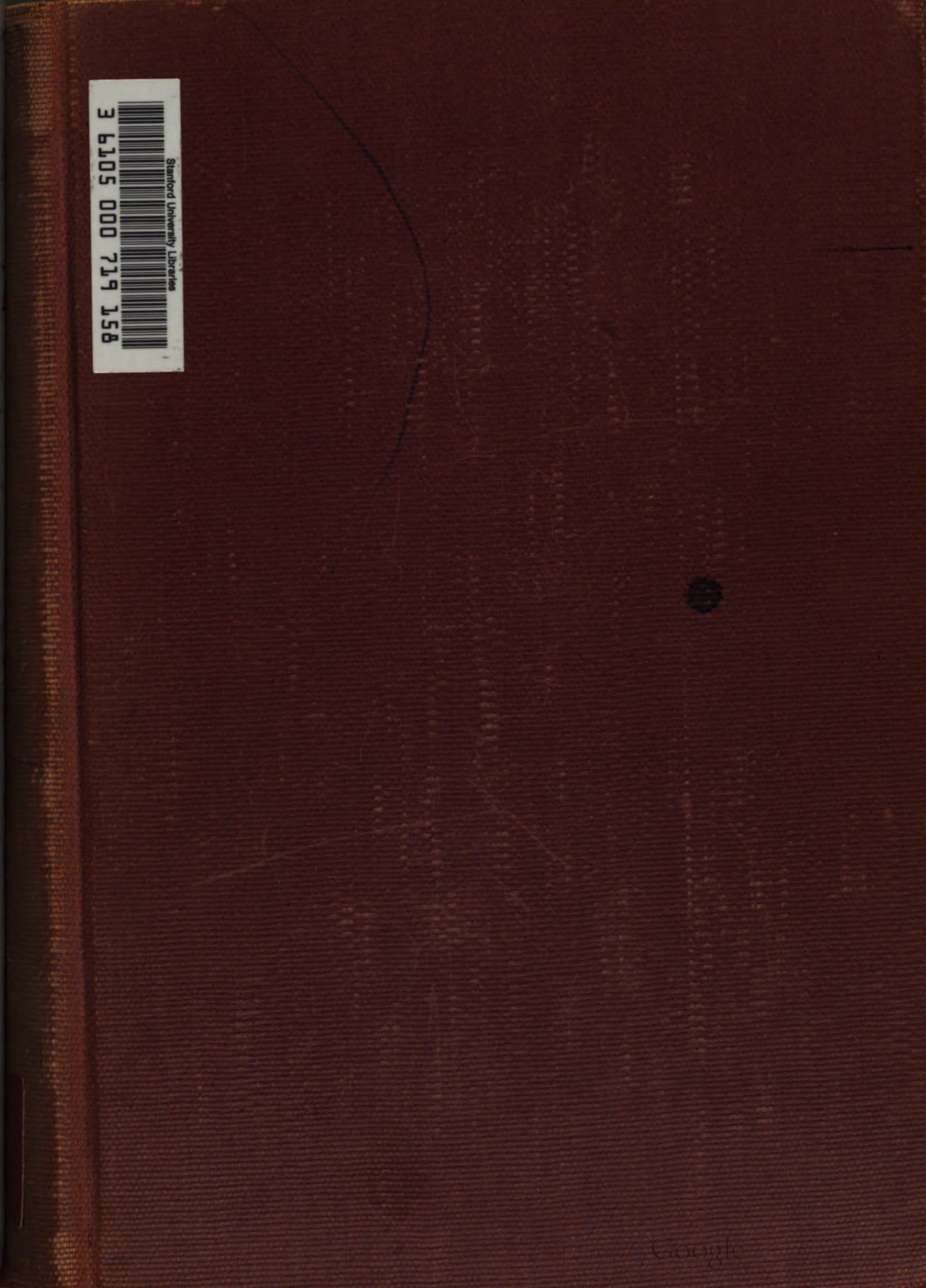



Stanford University Libraries
3 6105 000 719 158
Digitized by Google

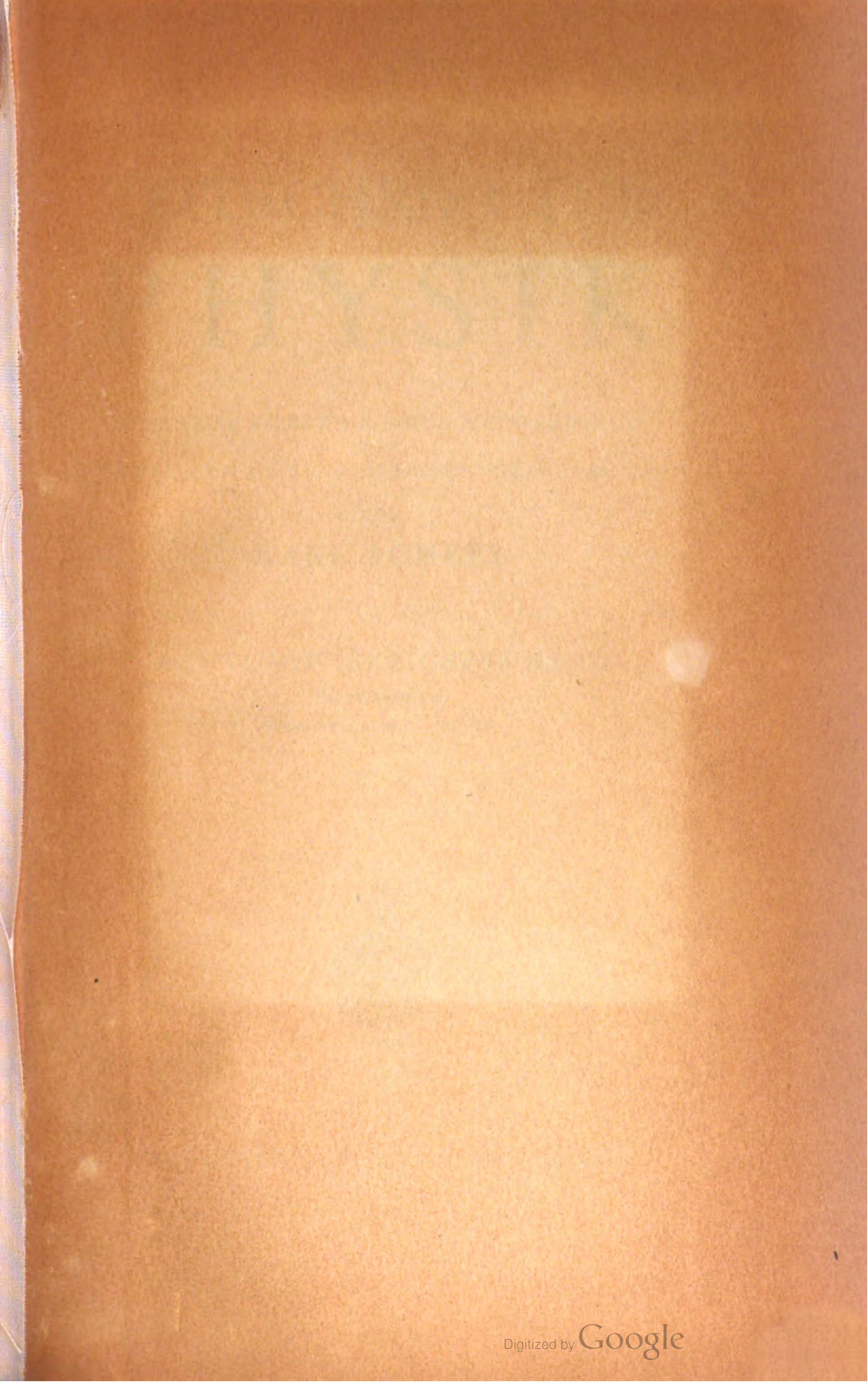





Digitized by Google




Digitized by Google



# ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG
DER
DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

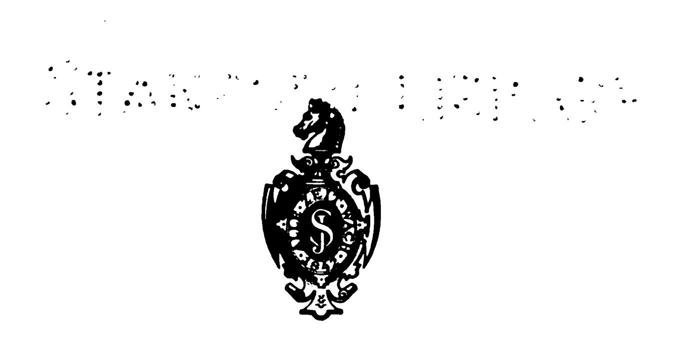
VON

**KARL SCHEEL**

ACHTUNDVIERZIGSTER BAND

**Mit 255 Textfiguren**

**(Abgeschlossen April — Mai 1928)**



VERLAG VON JULIUS SPRINGER, BERLIN

1928

95







# Inhalt.

## Erstes und zweites Heft.

Abgeschlossen am 5. April 1928.

---

## Drittes und viertes Heft.

Abgeschlossen am 19. April 1928.

---

## Fünftes und sechstes Heft.

Abgeschlossen am 26. April 1928.

## Siebentes und achtes Heft.

Abgeschlossen am 7. Mai 1928.

## Neuntes und zehntes Heft.

Abgeschlossen am 14. Mai 1928.





---

## Elftes und zwölftes Heft.

Abgeschlossen am 21. Mai 1928.



---

Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, Berlin-Dahlem.

# Über die $\beta$-Strahlung des Protactiniums.

Von **Otto Hahn** und **Aristid v. Grosse.**

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 14. Februar 1928.)

1. Das $\alpha$-strahlende Element Protactinium emittiert, ähnlich wie Radium, Radioactinium, Actinium X, auch sekundäre $\beta$-Strahlen. 2. Es werden Absorptionskurven dieser $\beta$-Strahlen aufgenommen und mit analogen Absorptionskurven der $\beta$-Strahlen des Radioactiniums verglichen. Die zeitlichen Änderungen der Kurven geben einen weiteren Beweis dafür, daß die $\beta$-Strahlung beim Protactinium nicht etwa von irgendwelchen Verunreinigungen herrührt. 3. Es wird die Intensität der $\beta$-Strahlen des Protactiniums zu der der $\alpha$-Strahlen im Vergleich mit anderen Actiniumprodukten festgestellt. 4. Die mit der sekundären $\beta$-Strahlung notwendig verknüpfte $\gamma$-Strahlung wird gleichfalls gefunden.

1. Nachweis der $\beta$-Strahlen des Protactiniums. Protactinium, das langlebige radioaktive Element der Ordnungszahl 91, emittiert $\alpha$-Strahlen und wandelt sich dabei in das Element 89, das Actinium, um. In der Tat wurde schon kurz nach der Entdeckung des Protactiniums der einwandfreie Nachweis geführt, daß das Protactinium die direkte Muttersubstanz des Actiniums vorstellt*.

Der eine von uns hat nun in letzter Zeit hochkonzentrierte Protactiniumpräparate dargestellt** und dabei festgestellt, daß die Präparate, die nach der Art ihrer Darstellung frei von allen anderen radioaktiven Verunreinigungen sein sollten, dennoch eine schwache durchdringendere Strahlung erkennen ließen. Diese stand trotz der verschiedenen chemischen Darstellungsweise der untersuchten Präparate in einem festen Verhältnis zu ihrer $\alpha$-Aktivität (s. Tabelle 1). Es konnte deshalb als ausgeschlossen gelten, daß diese Strahlung von Verunreinigungen (Rd Ac u. a.) herrührte, sondern in der Tat wohl eine neue $\beta$-Strahlung darstellte.

In der folgenden Tabelle ist diese $\beta$-Aktivität (in Einheiten unseres $\beta$-Elektroskops), bezogen auf 100000 $\alpha$-Einheiten (des $\alpha$-Elektroskops), von vier verschiedenen Präparaten angegeben.

Um auch die letzten Spuren radioaktiver Verunreinigungen auszuschalten, wurde eine größere Menge eines Pa-Zr-Präparats (= 4,5 mg mit etwa 3 % $Pa_2O_5$) sorgfältig radiochemisch gereinigt.

---

* O. Hahn und L. Meitner, Phys. ZS. **19**, 208, 1918.
** A. v. Grosse, Ber. Chem. Ges. **61**, 233, 1928.

Dazu wurde es in konzentrierter Salzsäure gelöst und mit Phosphorsäure als Phosphat gefällt, nachdem vorher je 0,3 bis 0,7 mg Thor-, Blei-, Wismut-, Barium- und Lanthansalz zugesetzt worden waren, um die Mitfällung ihrer Isotope (Radioactinium, Actinium B und C) bzw. ihre Gruppenanaloga (Radium und Actinium) zu verhindern *.

Tabelle 1.

| Nr. | Präparat | $\beta$-Einheiten auf 100000 $\alpha$-Einheiten |
|---|---|---|
| M. Al 9 | $ZrO_2$, $Pa_2O_5$ ~ 3 % | 43,5 |
| M. Al 14 | Zr-Phosphat | 41,0 |
| M. Al 18 | $ZrO_2$, $Pa_2O_5$ ~ 10 % | 43,6 |
| M. Al 19 | $ZrO_2$, $Pa_2O_5$ ~ etwa 10 % | 40,0 |

Das radioaktiv reine Präparat wurde auf drei Bleche aufgestrichen und (nach 18 Stunden) gemessen. Das $\beta/\alpha$-Verhältnis ist dasselbe geblieben (s. Tabelle 2), wodurch die oben erwähnte Annahme bestätigt wurde.

Tabelle 2.

| | | |
|---|---|---|
| M. Al 25 | Radioaktiv reines Pa-Präparat mit etwa 3 % $Pa_2O_5$ | 43,7 |
| M. Al 26 | | 43,2 |
| Al 184 (etwas dickere Schicht) | | 40 |

Als Mittel aus allen diesen Messungen ergibt sich das $\alpha/\beta$-Verhältnis in unseren Elektroskopen = 100000 $\alpha$-E. : 42 $\beta$-E. Wir haben nun diese $\beta$-Strahlung einer genaueren Untersuchung unterworfen und konnten einwandfrei bestätigen, daß es sich in der Tat um eine mit der Umwandlung des Protactiniums verknüpfte Strahlung handelt, daß sie also nicht von irgendwelchen bekannten radioaktiven Verunreinigungen herrührt.

2. Absorptionskurven der $\beta$-Strahlen des Protactiniums. Der einfachste Weg zur schnellen Charakterisierung einer $\beta$-Strahlung ist auch heute noch die Aufnahme einer Absorptionskurve, wobei als absorbierende Schichten im allgemeinen Aluminiumfolien verwendet werden, deren Dicke sich nach der Härte der Strahlung richtet.

Entstehen aus der fraglichen $\beta$-strahlenden Substanz andere Zerfallsprodukte, die ebenfalls $\beta$-Strahlen emittieren, dann ändert sich die Absorptionskurve in dem Maße, in dem die neuen Strahlen zu den ursprünglichen hinzukommen. Aus den über gewisse Zeitintervalle aufgenommenen Kurven läßt sich dann ein Rückschluß auf die Art und Reinheit der ursprünglichen Strahlung ziehen. Von diesem Gesichts-

* Vorversuche zeigten, daß unter diesen Bedingungen, wie auch zu erwarten war, keine Fällung dieser Elemente stattfindet.

punkt aus wurden die in der Fig. 1 wiedergegebenen Absorptionskurven aufgenommen. Das verwendete Protactiniumpräparat war ein etwa drei Gewichtsprozente Protactinium enthaltendes Zirkonoxyd (Al 184 der Tabelle 2). Die Substanz — sie wog 6 mg — wurde auf ein rundes Al-Blech von etwa 8 cm Durchmesser gleichmäßig aufgestrichen.

Die Absorptionsmessungen geschahen in einem allseitig geschlossenen zylindrischen $\beta$-Elektroskop mit einem Durchmesser von 10 cm und einer Höhe von 8 cm. Der untere Boden des Elektroskops war durch eine Al-Folie von 0,02 mm Al verschlossen. Das Präparat selbst wurde ebenfalls noch mit einer Al-Folie von 0,02 mm Dicke bedeckt. Dies war notwendig, weil sonst bei den späteren Messungen Spuren der mittlerweile entstandenen Actinium-Emanation an den Elektroskopboden gelangen und durch ihre $\alpha$-Strahlenwirkung die Messungen fälschen. Der Abstand des

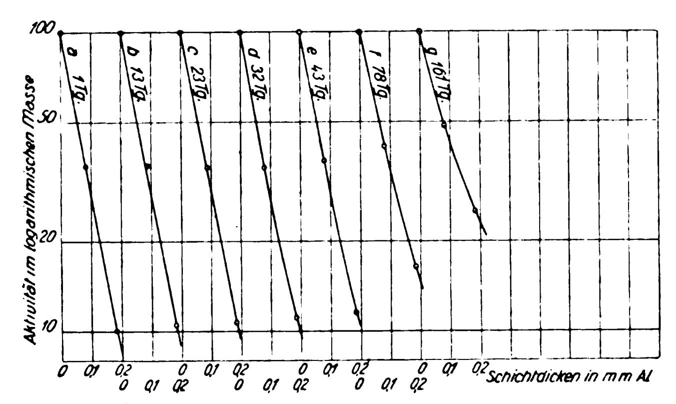



Fig. 1. $\beta$-Strahlen von verschieden altem Protactinium.

Präparats vom Elektroskopboden betrug 3 cm. Von der Strahlenquelle konnten daher keinerlei $\alpha$-Strahlen mehr in das Elektroskop gelangen. Der Nullwert der Absorptionsmessungen entspricht also bereits einer Schichtdicke von 0,04 mm Aluminium.

Die Intensität der $\beta$-Strahlung dieses Präparats war ziemlich gering. Daher war es nicht möglich, die Absorption über erhebliche Schichtdicken Aluminium zu verfolgen. Außer den genannten 0,04 mm Aluminium kamen als absorbierende Schichten nur noch weitere 0,08 und 0,18 mm Aluminium zur Verwendung. Wir werden sehen, daß diese Schichtdicke zur Charakterisierung der Strahlung durchaus hinreicht.

In der Fig. 1 sind als Abszissen die Schichtdicken Aluminium in Millimetern, als Ordinaten die gefundenen Aktivitäten in logarithmischem Maße eingetragen. Durch Aufnahme einer ganzen Reihe solcher Absorptions-

messungen zu verschiedenen Zeiten (zwischen 1 und 161 Tagen nach der letzten Reinigung) mit demselben Präparat und unter identischen Bedingungen wurde die Änderung der Absorption der Strahlen mit der Zeit geprüft. Die Aktivität des Präparats nahm im Laufe der Zeit erst ganz langsam, später schneller zu. Der Übersichtlichkeit halber wurde der Nullwert (also die durch 0,04 mm Aluminium gemessenen Aktivitäten) immer gleich 100 gesetzt.

Die Kurve *a*, mit ganz frischem Protactinium aufgenommen, ergibt einen rein exponentialen Verlauf der Absorption der $\beta$-Strahlen. Die Halbwertsdicke beträgt 0,055 mm Aluminium; dies entspricht einem Absorptionskoeffizienten $\mu = 126\,\mathrm{cm}^{-1}$. Auch die folgenden Kurven (*b* und *c*) zeigen praktisch denselben Gang; ein minimales Härterwerden der Strahlen zeigt sich an dem schwachen Ansteigen der Aktivitätswerte bei 0,18 mm Aluminium. Bei der Kurve *d* und *e* ist dieses Härterwerden schon deutlich zu sehen, es beginnt auch schon für die Aktivitätswerte bei 0,08 mm merklich zu werden. Sehr viel stärker tritt diese zunehmende Durchdringbarkeit der $\beta$-Strahlen bei den Kurven *f* und *g* in Erscheinung Während die Strahlen bei dem ganz frischen Pa-Präparat durch 0,18 mm auf 10 % des Anfangswertes herabgedrückt werden, gehen nach 161 Tagen durch die gleiche Schichtdicke Aluminium noch 25 % hindurch. Dies ist ein deutlicher Beweis dafür, daß zu der einheitlichen Protactinium-$\beta$-Strahlung allmählich eine wesentlich durchdringendere $\beta$-Strahlung hinzutritt. Sie rührt zweifellos von den späteren Zerfallsprodukten der Actiniumreihe, vor allem dem aktiven Niederschlage des Actiniums her, der sich aus dem allmählich entstehenden Actinium nachbildet. In dem charakteristischen Verhalten der $\beta$-Strahlen haben wir also ein analytisch wertvolles Hilfsmittel zur Messung und Prüfung von Protactiniumpräparaten.

Vergleicht man die für die $\beta$-Strahlen des Protactiniums gefundene Halbwertsdicke mit der für andere $\beta$-strahlende Substanzen, dann fällt die Ähnlichkeit mit den $\beta$-Strahlen des reinen Radioactiniums auf. Die $\beta$-Strahlen des Radioactiniums haben eine Halbwertsdicke für Aluminium von 0,04 mm. Man könnte daher, wenn man den chemischen Trennungen keine genügende Beweiskraft zuerkennt, der Meinung sein, daß die bei dem Protactinium gefundenen $\beta$-Strahlen gar nicht vom Protactinium selbst herrühren, sondern ihre Ursache doch in einer Verunreinigung des Protactiniums mit Radioactinium haben. Daß dies nicht der Fall ist, zeigen die zeitlichen Änderungen der Absorptionskurven des Protactiniums, verglichen mit denen des Radioactiniums.

In der Fig. 2 sind ganz in derselben Weise, wie es in der Fig. 1 für das Protactinium geschehen ist, eine Anzahl Absorptionskurven mit einem ursprünglich völlig reinen Radioactiniumpräparat wiedergegeben. Abszissen und Ordinaten haben die gleiche Bedeutung wie in der Fig. 1. Die Kurve *a* (Fig. 2) zeigt das Radioactinium unmittelbar nach seiner Reindarstellung völlig frei von seinen Zerfallsprodukten. Die nächsten Kurven *b* und *c* sind nach 10 und 20 Stunden aufgenommen. Sie haben bereits einen ganz anderen Verlauf. Nach 23 Tagen, wo beim Protactinium eigentlich noch gar keine Veränderung in der Absorption nachzuweisen ist, ist beim Radioactinium der Wert bei 0,18 mm von 4,6 % der Anfangsaktivität auf 42 % gestiegen.

Dieses verschiedene Verhalten der Absorptionskurven der $\beta$-Strahlen des Protactiniums und des Radioactiniums ist ganz das, was für diese beiden Stoffe zu erwarten ist. Aus dem Radioactinium entsteht das Actinium X mit einer Halbwertszeit von 11 Tagen; mit dem Actinium X bildet sich nahezu gleichzeitig der aktive Niederschlag und mit diesem eine intensive $\beta$-Strahlung. Aus dem Protactinium entsteht das strahlenlose Actinium mit einer Halbwertszeit von 20 Jahren. Erst aus dem allmählich auftretenden Actinium bilden sich dann das Radioactinium und seine Zerfallsprodukte. Aus dem zeitlichen Verlauf der Anstiegkurve des aktiven Niederschlags aus dem Protactinium über das langlebige Actinium läßt sich berechnen, daß die aus dem Protactinium nach 161 Tagen nachgebildete $\beta$-Strahlung erst ungefähr 1 % der Gleichgewichtsmenge ausmacht. Man kann hieraus den Schluß ziehen, daß die Intensität der $\beta$-Strahlen des Protactiniums, in der obigen Weise gemessen, im Vergleich zu der des aktiven Niederschlags sehr gering ist (s. unter 3).

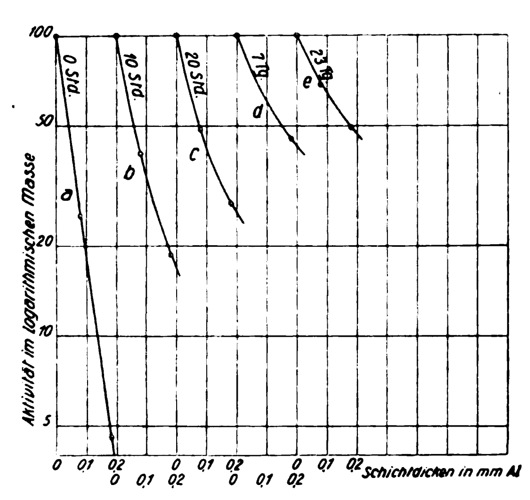


Fig. 2. $\beta$-Strahlen von verschieden altem Radioactinium.

3. Intensität der $\beta$-Strahlen des Protactiniums zu der der $\alpha$-Strahlen im Vergleich mit anderen Actiniumprodukten. Es

schien von Interesse, die relative Intensität der $\beta$-Strahlen des Protactiniums mit der anderer $\beta$-Strahlen der Actiniumreihe zu vergleichen, weil diese Kenntnis für praktische Zwecke von Bedeutung sein kann. Es wurde daher das Verhältnis $\beta:\alpha$ für Protactinium mit dem entsprechenden Verhältnis beim Radioactinium und beim Actinium C verglichen. Auch das Radioactinium emittiert neben seiner den Atomzerfall bedingenden $\alpha$-Strahlung eine charakteristische (sekundäre) $\beta$-Strahlung; beim Actinium C werden die $\alpha$-Strahlen nur vom eigentlichen Actinium C ausgesandt, die $\beta$-Strahlen von dem Folgeprodukt Actinium C''. Da im radioaktiven Gleichgewicht Actinium C und Actinium C'' gleich viele Strahlen emittieren so ist auch beim Radioactinium der Vergleich einwandfrei.

Die Messungen der $\alpha$-Strahlen wurden in dem für $\alpha$-Messungen üblichen Plattenkondensator durchgeführt (Abstand der Platten 3,8 cm), die der $\beta$-Strahlen in dem gleichen Elektroskop, das zu den Absorptionsmessungen benutzt wurde. Wenn die $\beta$-Strahlen durch die 0,02-mm-Aluminiumfolie und den 0,02 mm dicken Aluminiumboden des Elektroskops zur Messung kamen, ergab sich ein Verhältnis $\beta_{(0,04\,\mathrm{Al})}:\alpha = 1:2820$. Unter der Annahme einer exponentialen Absorption der $\beta$-Strahlen des Protactiniums auch für die ersten dünnen Aluminiumschichten ergibt sich aus dem Absorptionskoeffizienten $\mu = 126\ \mathrm{cm}^{-1}$, daß durch die 0,04-mm-Aluminiumfolie noch 62 % der $\beta$-Strahlen hindurchgehen. Auf die Schichtdicke 0 mm Aluminium extrapoliert, erhält man also $\beta_0:\alpha = 1:1750$.

Um den entsprechenden Vergleich beim Radioactinium durchzuführen, wurde ein von Actinium, Actinium X und aktivem Niederschlag völlig freies Radioactinium dargestellt und in ganz analoger Weise wie das Protactinium in dünner Schicht die $\alpha$- und $\beta$-Strahlung gemessen. Als Resultat fanden wir $\beta_{(0,04\,\mathrm{Al})}:\alpha = 1:1180$. Da die Radioactinium-$\beta$-Strahlen absorbierbarer sind — durch die 0,04 mm gehen nur noch 55 % hindurch —, so ergibt sich für die Schichtdicke 0 mm Aluminium $\beta_0:\alpha = 1:650$.

Der in ganz analoger Weise mit dem aktiven Niederschlag durchgeführte Versuch — es kamen für die $\beta$-Messung nur die $\beta$-Strahlen des Actinium C'' zur Auswertung — ergab entsprechend

$$\beta_{(0,04\,\mathrm{Al})}:\alpha = 1:86{,}5,$$
$$\beta_{(0\,\mathrm{Al})}\quad:\alpha = 1:77.$$

In der Tabelle 3 sind die Ergebnisse zusammengestellt.

Diese Zahlen können keinen Anspruch auf große Genauigkeit machen. Sie hängen stark von den Dimensionen der benutzten Elektroskope ab,

Tabelle 3.

| Substanz | Absorptionskoeffizient der β-Strahlen in $cm^{-1}$ | β-Intensität = 1 gesetzt durch 0 mm Al | α-Intensität | α-Intensität = 1 gesetzt | β-Intensität durch 0 mm Al |
|---|---|---|---|---|---|
| Pa . . . | 126 | 1 | 1750 | 1 | $5{,}7 \cdot 10^{-4}$ |
| Rd Ac . . | 175 | 1 | 650 | 1 | $15{,}4 \cdot 10^{-4}$ |
| Ac C + C″ | 29 | 1 | 77 | 1 | $130 \cdot 10^{-4}$ |

sind aber als ungefährer Vergleich immerhin bemerkenswert. Sie zeigen, daß die relative Intensität der β-Strahlen des Protactiniums, trotz ihrer gegenüber den β-Strahlen des Radioactiniums größeren Durchdringbarkeit, um ein Mehrfaches geringer ist als die der absorbierbareren β-Strahlen des Radioactiniums. Die β-Strahlung des aktiven Niederschlags ist dagegen wesentlich intensiver als beide anderen Strahlungen, was auch zu erwarten ist, da das Actinium C″ ein primärer β-Strahler ist. Irgendwelche weiteren Folgerungen lassen sich aus diesen Befunden natürlich nicht ziehen, denn über die wahre Intensitätsverteilung der β-Strahlen können elektroskopische Messungen keine Auskunft geben (s. auch unter 4).

4. Nachweis von γ-Strahlen beim Protactinium. Es kann wohl kaum ein Zweifel darüber bestehen, das die β-Strahlen des Protactiniums sekundären Ursprungs sind. Sie entstehen aus einer γ-Strahlung, die die bei dem Zerfall des Protactiniums entstandenen Actiniumatome aussenden, wenn diese aus ihrem anfangs angeregten Zustande in den Normalzustand übergehen. Diese von L. Meitner* zuerst ausgesprochene Erklärung für den Ursprung der γ-Strahlen auch bei α-strahlenden Substanzen ist heute allgemein angenommen. Andere typische Beispiele für solche mit einer sekundären β-Strahlung verknüpfte γ-Strahlungen bei α-Strahlern sind das Radium, das Radioactinium und das Actinium X. Man muß daher erwarten, daß auch das Protactinium eine typische γ-Strahlung emittiert. Um dies zu prüfen, haben wir mit einem wesentlich stärkeren Protactiniumpräparat, als das obige es war, erneut Absorptionskurven in Aluminium aufgenommen und die Kurve nach möglichst dicken Aluminiumschichten fortgesetzt.

Zur Verwendung kam das stärkste bisher dargestellte Protactiniumpräparat, das ein chemisch reines Protactiniumoxyd, aller Wahrscheinlichkeit nach das $Pa_2O_5$, vorstellt. Es wog 1,6 mg und befand sich auf dem Boden eines schmalen Platintiegels; die Schicht war bei der kleinen Oberfläche wesentlich dicker als bei dem oben beschriebenen Präparat,

* L. Meitner, ZS. f. Phys. 26, 169, 1924.

so daß durchdringende Strahlen besser ausgenutzt werden als weiche, die bereits in der Substanzschicht eine merkliche Absorption erleiden. Die zu verschiedenen Zeiten erhaltenen Absorptionskurven sind in der Fig. 3 dargestellt. Als Abszissen sind wieder die Anzahl der Millimeter Aluminium, als Ordinaten die Aktivitäten in logarithmischer Teilung dargestellt. Der Nullpunkt der Messung ist jeweils wieder gleich 100 gesetzt. Es wurden fünf Kurven aufgenommen zwischen den Zeiten 6 und 185 Tagen nach der letzten Reinigung des Präparats. Die Dicke der absorbierenden Schichten ist bei den später aufgenommenen Kurven entsprechend der Nullpunktsverschiebung für die einzelnen Kurven verschoben zu denken. Die zu den verschiedenen Zeiten gefundenen Aktivitätswerte für gleich dicke absorbierende Schichten sind durch gestrichelte Linien miteinander verbunden. Dank der viel stärkeren Aktivität des Präparats konnten die Kurven bis 0,78 mm Aluminium (außer den für die Nullpunktsmessung verwendeten 0,04 mm Al) aufgenommen werden.

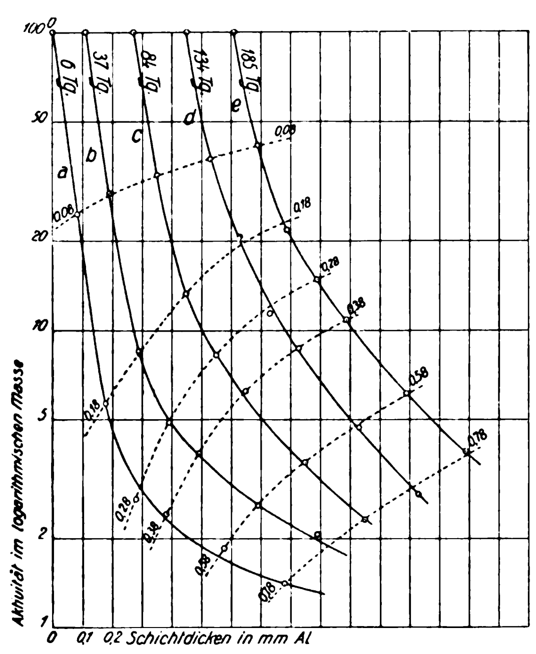



Fig. 3. β- und γ-Strahlen von verschieden altem Protactinium.

Der anfängliche Verlauf der Kurve *a* ist ganz ähnlich dem Verlauf der Kurve *a* der Fig. 1. Die β-Strahlen des Protactiniums erscheinen hier sogar noch etwas weicher als oben angegeben, doch ist wegen der von der sonst üblichen, stark abweichenden Versuchsanordnung hierauf kaum ein besonderer Wert zu legen. Von etwa 0,2 mm Aluminium an beginnt die ursprünglich gerade verlaufende Kurve umzubiegen, die Strahlen werden zunehmend härter; zu den stark absorbierenden Strahlen kommt eine durchdringendere hinzu. Leider ließ sich die Kurve nicht nach noch größeren Schichtdicken verfolgen. Die absoluten Aktivitätswerte werden

so klein, daß die Messungen zu ungenau wurden. Daß es sich bei diesen durchdringenden Strahlen des frischen Präparats nicht um die $\beta$-Strahlen des aktiven Niederschlags des Actiniums handeln kann, sieht man einerseits aus ihrer im Vergleich zu Actinium C'' wesentlich größeren Durchdringbarkeit und außerdem aus dem Verlauf der späteren Kurven. Hier treten nämlich in steigendem Maße die $\beta$-Strahlen der sich allmählich nachbildenden Actiniumprodukte auf. Die Aktivitätswerte mit 0,08 und 0,18 mm Aluminium steigen an: die $\beta$-Strahlen des aktiven Niederschlags kommen zur Geltung; und zwar nimmt die Aktivität bei 0,18 mm wesentlich stärker zu als die bei 0,08 mm, weil bei 0,08 mm die weichen Protactinium-$\beta$-Strahlen sich zu einem größeren Prozentsatz beteiligen als bei 0,18 mm. Bei stärkeren absorbierenden Schichten wird die Zunahme aber wieder deutlich geringer; die durch dickere Aluminiumfolien gehende Strahlung wird weicher. Man erhält Absorptionskurven, die denen für den aktiven Niederschlag immer ähnlicher werden.

Die Erklärung für dieses Verhalten der Strahlen ist folgende. In der Kurve *a* kommen die weichen $\beta$-Strahlen und — bei den dicken Aluminiumschichten — die $\gamma$-Strahlen des Protactiniums zur Geltung. Damit soll allerdings nicht gesagt sein, daß es sich hier bereits um die reine Protactinium-$\gamma$-Strahlung handelt. Diese ist vermutlich wesentlich härter. Bei den später aufgenommenen Kurven treten die im Verhältnis zu den Protactinium-$\beta$-Strahlen wesentlich durchdringenderen, aber im Vergleich zu den Protactinium-$\gamma$-Strahlen wesentlich absorbierbareren $\beta$-Strahlen des aktiven Niederschlags auf. Da diese viel intensiver sind als die $\beta$-Strahlen des Protactiniums (s. unter 3), werden sie sowohl die $\beta$- als auch die $\gamma$-Strahlen des Protactiniums im Laufe der Zeit wohl fast ganz verdecken.

Als sicher läßt sich aus diesen Ergebnissen wohl schließen, daß wir hier einen klaren Hinweis auch auf die (notwendigerweise vorhandenen) $\gamma$-Strahlen des Protactiniums vor uns sehen, deren Absorption in Aluminium wesentlich geringer ist als die der $\beta$-Strahlen des Actiniums C. Genaueres läßt sich aus den bisherigen Kurven nicht aussagen. Zur eindeutigen Analyse der $\beta$-Strahlen des Protactiniums ist die Aufnahme des magnetischen Spektrums notwendig, (
Präparat wohl durchführ
spektrums ließe sich dan
Wellenlängen der prii
Fräulein L. Meitner
nehmen.

## Zusammenfassung.

Die Halbwertsdicke im Actinium für die β-Strahlen des Protactiniums ist 0,055 mm, der Absorptionskoeffizient $\mu$ in Aluminium ergibt sich daraus zu 126 $cm^{-1}$.

Die γ-Strahlen des Protactiniums sind durchdringender als die β-Strahlen des aktiven Niederschlags des Actiniums.

Der eine von uns (v. Grosse) möchte der Justus Liebig-Gesellschaft für die Unterstützung, die sie ihm durch ein Stipendium gewährte, seinen herzlichsten Dank aussprechen.

Dahlem, 14. Februar 1928.

# Die Energieniveaus des Wasserstoffatoms nach der Diracschen Quantentheorie des Elektrons.

Von **W. Gordon** in Hamburg.

(Eingegangen am 23. Februar 1928.)

Die Theorie ergibt genau die Sommerfeldsche Feinstrukturformel *.

Nach der von Dirac entwickelten Quantentheorie des Elektrons, die den Dublettphänomenen gerecht wird, ergeben sich die Energieniveaus $E$ des Wasserstoffs aus den Differentialgleichungen für den vom Radius $r$ abhängigen Teil der Eigenfunktionen (nach Abspaltung der Kugelfunktionen) **

$$\left.\begin{aligned} \frac{d\psi_1}{dr} &= \frac{j'\psi_1}{r} + \left[\frac{2\pi}{h}mc\left(1-\frac{E}{mc^2}\right)-\frac{\alpha}{r}\right]\psi_2, \\ \frac{d\psi_2}{dr} &= \left[\frac{2\pi}{h}mc\left(1+\frac{E}{mc^2}\right)+\frac{\alpha}{r}\right]\psi_1 - \frac{j'}{r}\psi_2. \end{aligned}\right\} \qquad (1)$$

$E$ bedeutet die Energie des Elektrons mit Einschluß der Ruhenergie $mc^2$, $\alpha$ die Sommerfeldsche Feinstrukturkonstante $\frac{2\pi}{h}\frac{e^2}{c}$ (bei einem Kern der Ladung $Ze$ ist $\alpha$ durch $Z\alpha$ zu ersetzen), $j'$ die von Dirac eingeführte Quantenzahl mit dem Wertevorrat $\pm 1$, $\pm 2$, $\pm 3$, ..., die mit den üblichen $l$, $j$ nach dem folgenden Schema zusammenhängt:

| | $s_{1/2}$ | $p_{1/2}$ | $p_{3/2}$ | $d_{3/2}$ | $d_{5/2}$ ... |
|---|---|---|---|---|---|
| $l =$ | 0 | 1 | | 2 | ... |
| $j =$ | $1/2$ | $1/2$ | $3/2$ | $3/2$ | $5/2$ ... |
| $j' =$ | $-1$ | 1 | $-2$ | 2 | $-3$ ... |

Ein relativistisches Dublett (untere Bögen) ist durch die Kombination $(j', -j'-1)$, ein Abschirmungsdublett (obere Bögen) durch $(j', -j')$ gekennzeichnet. (Die Einfachheit des $s$-Terms folgt aus $j' \neq 0$.) $|j'|$ ist die Sommerfeldsche Azimutalquantenzahl. Die Hauptquantenzahl $n$ ist bei gegebenem $l$ der Werte $l+1$, $l+2$, $l+3$ ... fähig, d. h. nach dem obigen Schema $n = j'+1$, $j'+2$, $j'+3$ ..., für $j' \geqq 1$ und

* A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, 4. Aufl., 6. Kap.

** P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. 117, 610, 1928; § 6.



$n = -j', \; -j'+1, \; -j'+2 \ldots,$ für $j' \leqq -1.$) Die Sommerfeldsche Radialquantenzahl $n' = n - |j'|$ hat daher den Wertevorrat

$$\left.\begin{array}{ll} n' = 1, 2, 3 \ldots & \text{für } j' \geqq 1, \\ n' = 0, 1, 2, 3 \ldots & \text{für } j' \leqq -1. \end{array}\right\} \tag{2}$$

Die Dichtigkeitsfunktion in (1) ist gleich 1 gewählt, nicht, wie üblich, $r^2$, so daß die elektrische Dichte proportional zu $(|\psi_1|^2 + |\psi_2|^2)/r^2$ wird (dem Schrödingerschen $\chi$ entspricht $\psi/r$)*. Demnach ist für das diskrete Spektrum ($E < mc^2$) notwendig zu fordern:

$$\int_0^\infty (|\psi_1|^2 + |\psi_2|^2)\, dr \quad \text{existiert.} \tag{3}$$

Um zur Lösung des Problems (1) zu gelangen, fragen wir zunächst nach dem Verhalten der $\psi$ in großen Entfernungen. Für große $r$ haben wir ein lineares System mit konstanten Koeffizienten mit den Lösungen $e^{\pm k_0 r}$, wo

$$k_0 = \frac{2\pi}{h} mc \sqrt{1 - \left(\frac{E}{mc^2}\right)^2}, \tag{4}$$

d. h. periodische Wellen für das kontinuierliche Spektrum ($E > mc^2$) mit der de Broglieschen Wellenlänge eines freien Teilchens der Energie $E$ und inhomogene Wellen für das diskrete Spektrum ($E < mc^2$). Führen wir für diese Schwingungen Normalkoordinaten $\sigma_1$, $\sigma_2$ ein**

$$\psi_1 = \sqrt{1 - E/mc^2}\,(\sigma_1 - \sigma_2),$$
$$\psi_2 = \sqrt{1 + E/mc^2}\,(\sigma_1 + \sigma_2),$$

so gelangen wir zu den Gleichungen

$$\frac{d\sigma_1}{dr} = \left(k_0 - \frac{\alpha E/mc^2}{\sqrt{1-(E/mc^2)^2}}\frac{1}{r}\right)\sigma_1 - \left(j' + \frac{\alpha}{\sqrt{1-(E/mc^2)^2}}\right)\frac{\sigma_2}{r},$$
$$\frac{d\sigma_2}{dr} = -\left(j' - \frac{\alpha}{\sqrt{1-(E/mc^2)^2}}\right)\frac{\sigma_1}{r} - \left(k_0 - \frac{\alpha E/mc^2}{\sqrt{1-(E/mc^2)^2}}\frac{1}{r}\right)\sigma_2,$$

oder, indem wir die asymptotischen Wellen abspalten

$$\sigma_1 = e^{-k_0 r} f_1, \qquad \sigma_2 = e^{-k_0 r} f_2 \tag{5}$$

(es sei $k_0 > 0$ für das diskrete Spektrum), zu

$$\frac{df_1}{dr} = \left(2k_0 - \frac{\alpha E/mc^2}{\sqrt{1-(E/mc^2)^2}}\frac{1}{r}\right)f_1 - \left(j' + \frac{\alpha}{\sqrt{1-(E/mc^2)^2}}\right)\frac{f_2}{r},$$
$$\frac{df_2}{dr} = -\left(j' - \frac{\alpha}{\sqrt{1-(E/mc^2)^2}}\right)\frac{f_1}{r} + \frac{\alpha E/mc^2}{\sqrt{1-(E/mc^2)^2}}\frac{f_2}{r}.$$

---

* Das System (1) ist selbstadjungiert.

** D. h. die Matrix der konstanten Koeffizienten wird auf die Diagonalform gebracht.

In diese Gleichungen gehen wir nun mit dem Potenzreihenansatz

$$f_1 = r^\varrho \sum_{\nu=0}^{\infty} c_\nu^{(1)} r^\nu, \quad f_2 = r^\varrho \sum_{\nu=0}^{\infty} c_\nu^{(2)} r^\nu$$

ein. Der Vergleich der Potenzen $r^{\varrho - 1}$ gibt

$$\left(\varrho + \frac{\alpha E/mc^2}{\sqrt{1-(E/mc^2)^2}}\right) c_0^{(1)} + \left(j' + \frac{\alpha}{\sqrt{1-(E/mc^2)^2}}\right) c_0^{(2)} = 0,$$

$$\left(j' - \frac{\alpha}{\sqrt{1-(E/mc^2)^2}}\right) c_0^{(1)} + \left(\varrho - \frac{\alpha E/mc^2}{\sqrt{1-(E/mc^2)^2}}\right) c_0^{(2)} = 0.$$

Die Lösbarkeitsbedingung lautet $\varrho = \pm \sqrt{j'^2 - \alpha^2}$. Gemäß (3) haben wir

$$\varrho = + \sqrt{j'^2 - \alpha^2} \tag{6}$$

zu nehmen* und erhalten dann für das Verhältnis $c_0^{(1)}/c_0^{(2)}$ mit der Abkürzung

$$n' = \frac{\alpha E/mc^2}{\sqrt{1-(E/mc^2)^2}} - \varrho = \frac{\dfrac{\alpha^2}{1-(E/mc^2)^2} - j'^2}{\varrho + \dfrac{\alpha E/mc^2}{\sqrt{1-(E/mc^2)^2}}}, \tag{7}$$

$$\frac{c_0^{(1)}}{c_0^{(2)}} = - \frac{\dfrac{\alpha}{\sqrt{1-(E/mc^2)^2}} + j'}{\varrho + \dfrac{\alpha E/mc^2}{\sqrt{1-(E/mc^2)^2}}} = - \frac{n'}{\dfrac{\alpha}{\sqrt{1-(E/mc^2)^2}} - j'}. \tag{8}$$

Für die höheren Koeffizienten folgt sodann

$$c_\nu^{(1)} = \frac{(-2k_0)^\nu (n'-1)(n'-2)\dots(n'-\nu)}{\nu!\,(2\varrho+1)(2\varrho+2)\dots(2\varrho+\nu)} c_0^{(1)},$$

$$c_\nu^{(2)} = \frac{(-2k_0)^\nu n'(n'-1)\dots(n'-\nu+1)}{\nu!\,(2\varrho+1)(2\varrho+2)\dots(2\varrho+\nu)} c_0^{(2)}.$$

Mit Einführung der Bezeichnung

$$F(\alpha, \beta, x) = 1 + \frac{\alpha \cdot x}{1!\,\beta} + \frac{\alpha(\alpha+1)x^2}{2!\,\beta(\beta+1)} + \cdots \tag{9}$$

(entartete hypergeometrische Funktion) haben wir also gemäß (5) und (6)

$$\left.\begin{aligned} \sigma_1 &= c_0^{(1)} e^{-k_0 r} r^{\sqrt{j'^2-\alpha^2}} F(-n'+1,\ 2\varrho+1,\ 2k_0 r), \\ \sigma_2 &= c_0^{(2)} e^{-k_0 r} r^{\sqrt{j'^2-\alpha^2}} F(-n',\ 2\varrho+1,\ 2k_0 r). \end{aligned}\right\} \tag{10}$$

Die $\sigma$ sind ganz von dem Typus der Schrödingerschen Eigenfunktionen des Wasserstoffs, die lauten

$$\chi = e^{-k_0 r} r^l F(-n',\ 2l+2,\ 2k_0 r).$$

* Bei einem Kern der Ladung $Ze$: falls $\sqrt{1-\alpha^2 Z^2} > 1/2$, d. h. $Z < \sqrt{3}/2\alpha = 118{,}7 \pm 0{,}1$, was beim periodischen System erfüllt ist.

so daß durchdringende Strahlen besser ausgenutzt werden als weiche, die bereits in der Substanzschicht eine merkliche Absorption erleiden. Die zu verschiedenen Zeiten erhaltenen Absorptionskurven sind in der Fig. 3 dargestellt. Als Abszissen sind wieder die Anzahl der Millimeter Aluminium, als Ordinaten die Aktivitäten in logarithmischer Teilung dargestellt. Der Nullpunkt der Messung ist jeweils wieder gleich 100 gesetzt. Es wurden fünf Kurven aufgenommen zwischen den Zeiten 6 und 185 Tagen nach der letzten Reinigung des Präparats. Die Dicke der absorbierenden Schichten ist bei den später aufgenommenen Kurven entsprechend der Nullpunktsverschiebung für die einzelnen Kurven verschoben zu denken. Die zu den verschiedenen Zeiten gefundenen Aktivitätswerte für gleich dicke absorbierende Schichten sind durch gestrichelte Linien miteinander verbunden. Dank der viel stärkeren Aktivität des Präparats konnten die Kurven bis 0,78 mm Aluminium (außer den für die Nullpunktsmessung verwendeten 0,04 mm Al) aufgenommen werden.

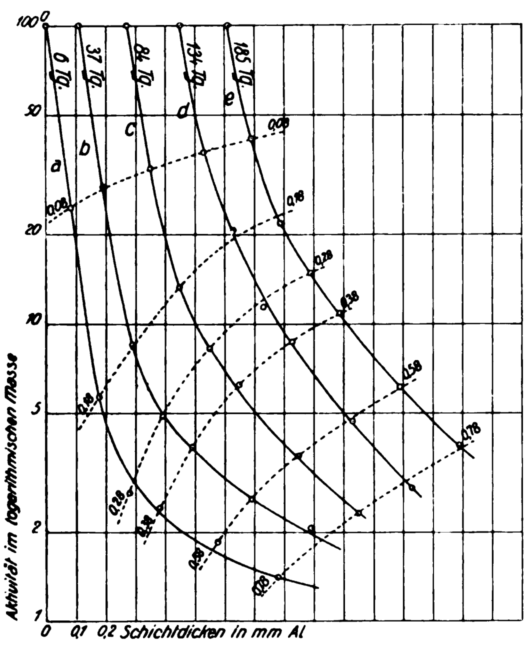



Fig. 3. $\beta$- und $\gamma$-Strahlen von verschieden altem Protactinium.

Der anfängliche Verlauf der Kurve *a* ist ganz ähnlich dem Verlauf der Kurve *a* der Fig. 1. Die $\beta$-Strahlen des Protactiniums erscheinen hier sogar noch etwas weicher als oben angegeben, doch ist wegen der von der sonst üblichen, stark abweichenden Versuchsanordnung hierauf kaum ein besonderer Wert zu legen. Von etwa 0,2 mm Aluminium an beginnt die ursprünglich gerade verlaufende Kurve umzubiegen, die Strahlen werden zunehmend härter; zu den stark absorbierenden Strahlen kommt eine durchdringendere hinzu. Leider ließ sich die Kurve nicht nach noch größeren Schichtdicken verfolgen. Die absoluten Aktivitätswerte werden

so klein, daß die Messungen zu ungenau wurden. Daß es sich bei diesen durchdringenden Strahlen des frischen Präparats nicht um die $\beta$-Strahlen des aktiven Niederschlags des Actiniums handeln kann, sieht man einerseits aus ihrer im Vergleich zu Actinium C″ wesentlich größeren Durchdringbarkeit und außerdem aus dem Verlauf der späteren Kurven. Hier treten nämlich in steigendem Maße die $\beta$-Strahlen der sich allmählich nachbildenden Actiniumprodukte auf. Die Aktivitätswerte mit 0,08 und 0,18 mm Aluminium steigen an: die $\beta$-Strahlen des aktiven Niederschlags kommen zur Geltung; und zwar nimmt die Aktivität bei 0,18 mm wesentlich stärker zu als die bei 0,08 mm, weil bei 0,08 mm die weichen Protactinium-$\beta$-Strahlen sich zu einem größeren Prozentsatz beteiligen als bei 0,18 mm. Bei stärkeren absorbierenden Schichten wird die Zunahme aber wieder deutlich geringer; die durch dickere Aluminiumfolien gehende Strahlung wird weicher. Man erhält Absorptionskurven, die denen für den aktiven Niederschlag immer ähnlicher werden.

Die Erklärung für dieses Verhalten der Strahlen ist folgende. In der Kurve *a* kommen die weichen $\beta$-Strahlen und — bei den dicken Aluminiumschichten — die $\gamma$-Strahlen des Protactiniums zur Geltung. Damit soll allerdings nicht gesagt sein, daß es sich hier bereits um die reine Protactinium-$\gamma$-Strahlung handelt. Diese ist vermutlich wesentlich härter. Bei den später aufgenommenen Kurven treten die im Verhältnis zu den Protactinium-$\beta$-Strahlen wesentlich durchdringenderen, aber im Vergleich zu den Protactinium-$\gamma$-Strahlen wesentlich absorbierbareren $\beta$-Strahlen des aktiven Niederschlags auf. Da diese viel intensiver sind als die $\beta$-Strahlen des Protactiniums (s. unter 3), werden sie sowohl die $\beta$- als auch die $\gamma$-Strahlen des Protactiniums im Laufe der Zeit wohl fast ganz verdecken.

Als sicher läßt sich aus diesen Ergebnissen wohl schließen, daß wir hier einen klaren Hinweis auch auf die (notwendigerweise vorhandenen) $\gamma$-Strahlen des Protactiniums vor uns sehen, deren Absorption in Aluminium wesentlich geringer ist als die der $\beta$-Strahlen des Actiniums C. Genaueres läßt sich aus den bisherigen Kurven nicht aussagen. Zur eindeutigen Analyse der $\beta$-Strahlen des Protactiniums ist die Aufnahme des magnetischen Spektrums notwendig, die sich mit dem jetzt zur Verfügung stehenden Präparat wohl durchführen lassen dürfte. Mit der Kenntnis des $\beta$-Strahlenspektrums ließe sich dann wohl auch die Wellenlänge, oder ließen sich die Wellenlängen der primären $\gamma$-Strahlen des Protactiniums berechnen. Fräulein L. Meitner beabsichtigt, demnächst diese Versuche vorzunehmen.

## Zusammenfassung.

Die Halbwertsdicke im Actinium für die $\beta$-Strahlen des Protactiniums ist 0,055 mm, der Absorptionskoeffizient $\mu$ in Aluminium ergibt sich daraus zu 126 $cm^{-1}$.

Die $\gamma$-Strahlen des Protactiniums sind durchdringender als die $\beta$-Strahlen des aktiven Niederschlags des Actiniums.

Der eine von uns (v. Grosse) möchte der Justus Liebig-Gesellschaft für die Unterstützung, die sie ihm durch ein Stipendium gewährte, seinen herzlichsten Dank aussprechen.

Dahlem, 14. Februar 1928.

# Die Energieniveaus des Wasserstoffatoms nach der Diracschen Quantentheorie des Elektrons.

Von **W. Gordon** in Hamburg.

(Eingegangen am 23. Februar 1928.)

Die Theorie ergibt genau die Sommerfeldsche Feinstrukturformel *.

Nach der von Dirac entwickelten Quantentheorie des Elektrons, die den Dublettphänomenen gerecht wird, ergeben sich die Energieniveaus $E$ des Wasserstoffs aus den Differentialgleichungen für den vom Radius $r$ abhängigen Teil der Eigenfunktionen (nach Abspaltung der Kugelfunktionen) **

$$\left.\begin{aligned} \frac{d\psi_1}{dr} &= \frac{j'\psi_1}{r} + \left[\frac{2\pi}{h}mc\left(1-\frac{E}{mc^2}\right)-\frac{\alpha}{r}\right]\psi_2, \\ \frac{d\psi_2}{dr} &= \left[\frac{2\pi}{h}mc\left(1+\frac{E}{mc^2}\right)+\frac{\alpha}{r}\right]\psi_1 - \frac{j'}{r}\psi_2. \end{aligned}\right\} \quad (1)$$

$E$ bedeutet die Energie des Elektrons mit Einschluß der Ruhenergie $mc^2$, $\alpha$ die Sommerfeldsche Feinstrukturkonstante $\frac{2\pi}{h}\frac{e^2}{c}$ (bei einem Kern der Ladung $Ze$ ist $\alpha$ durch $Z\alpha$ zu ersetzen), $j'$ die von Dirac eingeführte Quantenzahl mit dem Wertevorrat $\pm 1$, $\pm 2$, $\pm 3, \ldots$, die mit den üblichen $l$, $j$ nach dem folgenden Schema zusammenhängt:

| | $s_{1/2}$ | $p_{1/2}$ | $p_{3/2}$ | $d_{3/2}$ | $d_{5/2} \ldots$ |
|---|---|---|---|---|---|
| $l =$ | 0 | 1 | | 2 | $\ldots$ |
| $j =$ | $1/2$ | $1/2$ | $3/2$ | $3/2$ | $5/2 \ldots$ |
| $j' =$ | $-1$ | 1 | $-2$ | 2 | $-3 \ldots$ |

Ein relativistisches Dublett (untere Bögen) ist durch die Kombination $(j', -j'-1)$, ein Abschirmungsdublett (obere Bögen) durch $(j', -j')$ gekennzeichnet. (Die Einfachheit des $s$-Terms folgt aus $j' \neq 0$.) $|j'|$ ist die Sommerfeldsche Azimutalquantenzahl. Die Hauptquantenzahl $n$ ist bei gegebenem $l$ der Werte $l+1$, $l+2$, $l+3 \ldots$ fähig, d. h. nach dem obigen Schema $n = j'+1$, $j'+2$, $j'+3 \ldots$, für $j' \geqq 1$ und

* A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, 4. Aufl., 6. Kap.

** P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. **117**, 610, 1928; § 6.

$n = -j', \ -j'+1, \ -j'+2 \ldots,$ für $j' \leqq -1$. Die Sommerfeldsche Radialquantenzahl $n' = n - |j'|$ hat daher den Wertevorrat

$$\left.\begin{array}{ll} n' = 1, 2, 3 \ldots & \text{für } j' \geqq 1, \\ n' = 0, 1, 2, 3 \ldots & \text{für } j' \leqq -1. \end{array}\right\} \tag{2}$$

Die Dichtigkeitsfunktion in (1) ist gleich 1 gewählt, nicht, wie üblich, $r^2$, so daß die elektrische Dichte proportional zu $(|\psi_1|^2 + |\psi_2|^2)/r^2$ wird (dem Schrödingerschen $\chi$ entspricht $\psi/r$)*. Demnach ist für das diskrete Spektrum ($E < mc^2$) notwendig zu fordern:

$$\int_0^\infty (|\psi_1|^2 + |\psi_2|^2)\, dr \quad \text{existiert.} \tag{3}$$

Um zur Lösung des Problems (1) zu gelangen, fragen wir zunächst nach dem Verhalten der $\psi$ in großen Entfernungen. Für große $r$ haben wir ein lineares System mit konstanten Koeffizienten mit den Lösungen $e^{\pm k_0 r}$, wo

$$k_0 = \frac{2\pi}{h} mc \sqrt{1 - \left(\frac{E}{mc^2}\right)^2}, \tag{4}$$

d. h. periodische Wellen für das kontinuierliche Spektrum ($E > mc^2$) mit der de Broglieschen Wellenlänge eines freien Teilchens der Energie $E$ und inhomogene Wellen für das diskrete Spektrum ($E < mc^2$). Führen wir für diese Schwingungen Normalkoordinaten $\sigma_1$, $\sigma_2$ ein**

$$\begin{aligned} \psi_1 &= \sqrt{1 - E/mc^2}\,(\sigma_1 - \sigma_2), \\ \psi_2 &= \sqrt{1 + E/mc^2}\,(\sigma_1 + \sigma_2), \end{aligned}$$

so gelangen wir zu den Gleichungen

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma_1}{dr} &= \left(k_0 - \frac{\alpha E/mc^2}{\sqrt{1-(E/mc^2)^2}}\frac{1}{r}\right)\sigma_1 - \left(j' + \frac{\alpha}{\sqrt{1-(E/mc^2)^2}}\right)\frac{\sigma_2}{r}, \\ \frac{d\sigma_2}{dr} &= -\left(j' - \frac{\alpha}{\sqrt{1-(E/mc^2)^2}}\right)\frac{\sigma_1}{r} - \left(k_0 - \frac{\alpha E/mc^2}{\sqrt{1-(E/mc^2)^2}}\frac{1}{r}\right)\sigma_2, \end{aligned}$$

oder, indem wir die asymptotischen Wellen abspalten

$$\sigma_1 = e^{-k_0 r} f_1, \qquad \sigma_2 = e^{-k_0 r} f_2 \tag{5}$$

(es sei $k_0 > 0$ für das diskrete Spektrum), zu

$$\begin{aligned} \frac{df_1}{dr} &= \left(2k_0 - \frac{\alpha E/mc^2}{\sqrt{1-(E/mc^2)^2}}\frac{1}{r}\right)f_1 - \left(j' + \frac{\alpha}{\sqrt{1-(E/mc^2)^2}}\right)\frac{f_2}{r}, \\ \frac{df_2}{dr} &= -\left(j' - \frac{\alpha}{\sqrt{1-(E/mc^2)^2}}\right)\frac{f_1}{r} + \frac{\alpha E/mc^2}{\sqrt{1-(E/mc^2)^2}}\frac{f_2}{r}. \end{aligned}$$

* Das System (1) ist selbstadjungiert.

** D. h. die Matrix der konstanten Koeffizienten wird auf die Diagonalform gebracht.

In diese Gleichungen gehen wir nun mit dem Potenzreihenansatz

$$f_1 = r^\varrho \sum_{\nu=0}^{\infty} c_\nu^{(1)} r^\nu, \quad f_2 = r^\varrho \sum_{\nu=0}^{\infty} c_\nu^{(2)} r^\nu$$

ein. Der Vergleich der Potenzen $r^{\varrho - 1}$ gibt

$$\left(\varrho + \frac{\alpha E/mc^2}{\sqrt{1-(E/mc^2)^2}}\right) c_0^{(1)} + \left(j' + \frac{\alpha}{\sqrt{1-(E/mc^2)^2}}\right) c_0^{(2)} = 0,$$

$$\left(j' - \frac{\alpha}{\sqrt{1-(E/mc^2)^2}}\right) c_0^{(1)} + \left(\varrho - \frac{\alpha E/mc^2}{\sqrt{1-(E/mc^2)^2}}\right) c_0^{(2)} = 0.$$

Die Lösbarkeitsbedingung lautet $\varrho = \pm \sqrt{j'^2 - \alpha^2}$. Gemäß (3) haben wir

$$\varrho = + \sqrt{j'^2 - \alpha^2} \tag{6}$$

zu nehmen* und erhalten dann für das Verhältnis $c_0^{(1)}/c_0^{(2)}$ mit der Abkürzung

$$n' = \frac{\alpha E/mc^2}{\sqrt{1-(E/mc^2)^2}} - \varrho = \frac{\dfrac{\alpha^2}{1-(E/mc^2)^2} - j'^2}{\varrho + \dfrac{\alpha E/mc^2}{\sqrt{1-(E/mc^2)^2}}}, \tag{7}$$

$$\frac{c_0^{(1)}}{c_0^{(2)}} = - \frac{\dfrac{\alpha}{\sqrt{1-(E/mc^2)^2}} + j'}{\varrho + \dfrac{\alpha E/mc^2}{\sqrt{1-(E/mc^2)^2}}} = - \frac{n'}{\dfrac{\alpha}{\sqrt{1-(E/mc^2)^2}} - j'}. \tag{8}$$

Für die höheren Koeffizienten folgt sodann

$$c_\nu^{(1)} = \frac{(-2k_0)^\nu (n'-1)(n'-2)\ldots(n'-\nu)}{\nu!\,(2\varrho+1)(2\varrho+2)\ldots(2\varrho+\nu)} c_0^{(1)},$$

$$c_\nu^{(2)} = \frac{(-2k_0)^\nu n'(n'-1)\ldots(n'-\nu+1)}{\nu!\,(2\varrho+1)(2\varrho+2)\ldots(2\varrho+\nu)} c_0^{(2)}.$$

Mit Einführung der Bezeichnung

$$F(\alpha, \beta, x) = 1 + \frac{\alpha \cdot x}{1!\,\beta} + \frac{\alpha(\alpha+1)x^2}{2!\,\beta(\beta+1)} + \cdots \tag{9}$$

(entartete hypergeometrische Funktion) haben wir also gemäß (5) und (6)

$$\left.\begin{aligned} \sigma_1 &= c_0^{(1)} e^{-k_0 r} r^{\sqrt{j'^2-\alpha^2}} F(-n'+1,\ 2\varrho+1,\ 2k_0 r), \\ \sigma_2 &= c_0^{(2)} e^{-k_0 r} r^{\sqrt{j'^2-\alpha^2}} F(-n',\ 2\varrho+1,\ 2k_0 r). \end{aligned}\right\} \tag{10}$$

Die $\sigma$ sind ganz von dem Typus der Schrödingerschen Eigenfunktionen des Wasserstoffs, die lauten

$$\chi = e^{-k_0 r} r^l F(-n',\ 2l+2,\ 2k_0 r).$$

---

* Bei einem Kern der Ladung $Ze$: falls $\sqrt{1-\alpha^2 Z^2} > 1/2$, d. h. $Z < \sqrt{3}/2\alpha = 118{,}7 \pm 0{,}1$, was beim periodischen System erfüllt ist.

Ganz wie dort ermittelt man die Werte $n'$, für die (3) erfüllt ist. Wir beschränken uns auf das diskrete Spektrum $k_0 > 0$.

Ist $\alpha$ eine negative ganze Zahl oder Null (den Fall $\beta = 0$ oder negativ ganz schließen wir immer aus), dann reduziert sich $F$ auf ein Polynom vom Grade $-\alpha$ in $x$. Angewandt auf (10) bedeutet dies: Für $n' = 1, 2, 3 \ldots$ erhalten wir eine Problemlösung. $j'$ ist dabei nach (7) positiver und negativer (ganzzahliger) Werte fähig, in Übereinstimmung mit (2).

Sind $\alpha$ und $\beta$ reell, aber nicht Null oder negativ ganz, so kann man in

$$F(\alpha, \beta, x) = \sum_{\nu=0}^{N-1} \frac{\alpha(\alpha+1)\ldots(\alpha+\nu-1)}{\nu!\,\beta(\beta+1)\ldots(\beta+\nu-1)} x^\nu + \frac{\alpha(\alpha+1)\ldots(\alpha+N-1)}{\beta(\beta+1)\ldots(\beta+N-1)}$$

$$\left\{\frac{x^N}{N!} + \frac{\alpha+N}{\beta+N}\,\frac{x^{N+1}}{(N+1)!} + \frac{(\alpha+N)(\alpha+N+1)}{(\beta+N)(\beta+N+1)}\,\frac{x^{N+2}}{(N+2)!} + \cdots\right\}$$

$N$ so groß machen, daß 1. die Koeffizienten der Potenzreihe in der Klammer $\{\quad\}$ sämtlich positiv werden und 2. die Quotienten $\frac{\alpha+N+\mu}{\beta+N+\mu} > \delta$ sind für $\mu = 0, 1, 2 \ldots$, wo $\delta$ für $\alpha < \beta$ beliebig nahe an 1 gebracht werden kann, während für $\alpha > \beta$, $\delta = 1$ ist. Für positive $x$ ist die geschweifte Klammer daher größer als $\frac{1}{\delta^N}\left(e^{x\delta} - \sum_{\nu=0}^{N-1} \frac{(x\delta)^\nu}{\nu!}\right)$. Angewandt auf (10) bedeutet dies: Ist $n' \neq 0, 1, 2 \ldots$, so wird $\sigma_1$ und $\sigma_2$ exponentiell im Unendlichen anwachsen (man mache $\delta > \frac{1}{2}$) und das Integral (3) divergieren. Es existiert dann keine Problemlösung.

Ist endlich $n' = 0$, so muß nach (7) entweder $j' = \alpha/\sqrt{1 - (E/mc^2)^2}$ oder $j' = -\alpha/\sqrt{1 - (E/mc^2)^2}$ sein. Im ersten Fall ist nach (7) und (8) $c_0^{(1)}/c_0^{(2)} = -j'/\varrho$. Da $c_0^{(1)} \neq 0$, wird $\sigma_1$ exponentiell unendlich. Für $n' = 0$, $j' \geqq 1$ existiert keine Lösung. Im zweiten Fall ist nach (8) $c_0^{(1)} = 0$, so daß $\sigma_1 = 0$, $\sigma_2 = \text{const}\; e^{-k_0 r}\, r^{\sqrt{j'^2 - \alpha^2}}$. Für $n' = 0$, $j' \leqq -1$ existiert also eine Lösung.

Damit haben wir nachgewiesen, daß das durch (7) eingeführte $n'$ den Bedingungen (2) genügt. Nach $E$ aufgelöst gibt (7)

$$\frac{E}{mc^2} = \left(1 + \frac{\alpha^2}{(n' + \sqrt{j'^2 - \alpha^2})^2}\right)^{-1/2}$$

und dies ist genau die Sommerfeldsche Formel. Ebenso zeigt man, daß alle Werte $E > mc^2$ möglich sind.

Hamburg, Physikalisches Staatsinstitut.

(Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie.)

# Untersuchungen über die anomale Dispersion angeregter Gase *.

## I. Teil.

## Zur Prüfung der quantentheoretischen Dispersionsformel.

Von **Rudolf Ladenburg** in Berlin-Dahlem.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 17. Dezember 1927.)

**Die quantentheoretische Dispersionsformel für den Brechungsquotienten eines verdünnten Gases nahe einer isolierten Spektrallinie, aber außerhalb des eigentlichen Absorptionsgebietes lautet**

$$n-1 = \frac{e^2}{4\pi c^2 m} \frac{\lambda_{kj}^3}{\lambda - \lambda_{kj}} N_j f_{kj} \left(1 - \frac{N_k}{N_j} \frac{g_j}{g_k}\right),$$

**wobei die „Oszillatorenstärke"**

$$f_{kj} = A_{kj} \frac{g_k}{g_j} \frac{m c^3}{8 \pi^2 e^2 \nu_{kj}^2}$$

**ist. Daher entspricht die in der klassischen Dispersionsformel auftretende „Zahl der Dispersionselektronen" $\mathfrak{N}$ dem Ausdruck**

$$N_j f_{kj} \left(1 - \frac{N_k}{N_j} \frac{g_j}{g_k}\right).$$

**Der Klammerausdruck enthält den Einfluß der „negativen" Dispersion, $N_j$ und $N_k$ sind die Atomdichten in den Zuständen $j$ und $k$, $g_j$ und $g_k$ die zugehörigen statistischen Gewichte. $A_{kj}$ ist die Einsteinsche Übergangswahrscheinlichkeit. Es wird auf Grund vorliegender Versuche gezeigt, daß sich die angegebene Beziehung zwischen $f$ und $A$ im Fall der $D$-Linien des Na exakt bestätigt. Ferner wird an Hand der Dispersionsformel dargelegt, wie man mittels Messung anomaler Dispersion Übergangswahrscheinlichkeiten und Dichte angeregter Atome bestimmen, und unter welchen Umständen man eventuell den Einfluß der negativen Dispersion nachweisen kann.**

1. Die erste erfolgreiche Behandlung der Dispersionserscheinungen auf Grund der Bohrschen Atomtheorie ** enthielt implizite die Voraussetzung, daß die Umlaufsfrequenzen der Bohrschen Elektronen die ausgezeichneten Stellen seien, an denen die Dispersion ihr Vorzeichen wechselt ***.

---

* Abgekürzt U. a. D.

** P. Debye, Münch. Ber. 1915, S. 1; A. Sommerfeld, Elster und Geitel-Festschrift, S. 549, 1915; E. Davysson, Phys. Rev. (2) 8, 20, 1916.

*** Vgl. N. Bohr, Abhandlungen über Atombau, S. 138, 1921 (abgefaßt 1916); P. Epstein, ZS. f. Phys. 9, 92, 1922.

Im Gegensatz hierzu bildet den Ausgangspunkt der neueren Entwicklung der Dispersionstheorie die Erfahrung, daß nicht die Umlaufsfrequenzen der Elektronen, sondern die in Emission und Absorption beobachtbaren Frequenzen der „Quantensprünge“, d. h. die Spektrallinien, die singulären Stellen anomaler Dispersion sind. Diese entsprechen den Eigenfrequenzen der quasielastisch gebundenen Elektronen der klassischen Elektronentheorie. Die Verknüpfung der Vorstellungen dieser Theorie mit der Bohrschen Atomtheorie hat gelehrt, daß die „Stärke“ der Dispersion bzw. der „Ersatzoszillatoren“, die im Anschluß an Bohr als Träger der für die Dispersion erforderlichen Streustrahlung eingeführt wurden, in unklassischer Weise durch die „Stärke“, d. h. die Wahrscheinlichkeit der Quantensprünge und durch die Dichte der Atome im „unteren“ Atomzustand des Quantensprunges bestimmt sei*. Durch korrespondenzmäßige Überlegungen zeigte dann H. A. Kramers**, daß die vom Verfasser erhaltene Dispersionsformel nur im Falle unangeregter oder metastabiler Atome exakt gilt; im Falle angeregter, nicht metastabiler Atome, die auch spontane Übergänge nach Zuständen niedriger Energie ausführen können, ist diese Formel unvollständig und muß durch Glieder „negativer Dispersion“ ergänzt werden, die der „negativen Absorption“ der Strahlungstheorie von Planck und Einstein entsprechen. So entstand die „quantentheoretische Dispersionsformel“ [siehe Gleichung (1), Ziffer 2], die schließlich durch die Quanten- und die Wellenmechanik eine in sich konsequente Begründung erfahren hat***; diese neue Quantentheorie vermeidet überhaupt Begriffe wie Umlaufsfrequenzen von Elektronen in stationären Zuständen, und einer ihrer Ausgangspunkte war gerade die genannte quantentheoretische Deutung der Dispersionserscheinungen.

Die vorliegende und die folgenden, unter dem Titel „Über die anomale Dispersion angeregter Gase“ zusammengefaßten Untersuchungen beschäftigen sich mit der experimentellen Prüfung dieser quantentheoretischen Dispersionsformel und ihrer Konsequenzen. In dieser ersten Notiz werden die theoretischen Grundlagen für die folgenden Arbeiten und die vorliegenden Aufgaben dargelegt.

---

* Vgl. R. Ladenburg, ZS. f. Phys. **4**, 451, 1921; siehe auch N. Bohr, a. a. O., ZS. f. Phys. **13**, 163, 1923; R. Ladenburg und F. Reiche, Naturw. **11**, 596, 1923.

** H. A. Kramers, Nature **113**, 673; **114**, 310, 1924; siehe auch H. A. Kramers und W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **31**, 681, 1925.

*** Siehe M. Born, P. Jordan und W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **35**, 565 ff., 1925; E. Schrödinger, Ann. d. Phys. **81**, 109, speziell S. 119, 1926; P. Dirac, Proc. Roy. Soc. (A) **114**, 710, 1927.

2. Wir untersuchen die Dispersion eines verdünnten Gases, dessen Atome aus einem Zustand $j$ durch Absorption von Strahlung der Frequenz $\nu_{kj} = \frac{c}{\lambda_{kj}}$ in einen höheren Zustand $k$, durch „negative Absorption" von Strahlung der Frequenz $\nu_{ji} = \frac{c}{\lambda_{ji}}$ oder durch spontane Emission in einen tieferen Zustand $i$ übergehen können (vgl. Fig. 1). Es sei $N_j$ die Dichte der Atome im Zustand $j$, $A_{kj}$ die Wahrscheinlichkeit des spontanen Überganges $k - j$, $g_k$ und $g_j$ die statistischen Gewichte der Zustände $k$ und $j$, die aus den Aufspaltungen des Zeemaneffektes bekannt sind*, $\tau_{kj}$ sei eine Abkürzung für den Ausdruck

$$\frac{3\, m c^3}{8\, \pi^2 e^2 \nu_{kj}^2}$$



Fig. 1.

und hat die Bedeutung der „klassischen Abklingungszeit", in der die Energie eines Oszillators der Frequenz $\nu_{kj}$ auf den $e$-Teil sinkt. Dann lautet die vollständige quantentheoretische Dispersionsformel außerhalb des eigentlichen Absorptionsgebietes:

$$n^2 - 1 = \frac{e^2}{\pi m} \sum^j N_j \left[ \sum^k A_{kj} \frac{g_k}{g_j} \frac{\tau_{kj}}{3} \frac{1}{\nu_{kj}^2 - \nu^2} - \sum^i A_{ji} \frac{\tau_{ji}}{3} \frac{1}{\nu_{ji}^2 - \nu^2} \right]. \qquad (1)$$

Außer der Summation über alle von $j$ aus möglichen Übergänge nach den verschiedenen höheren und tieferen Zuständen $k$ bzw. $i$ enthält die Formel auch die Summation über alle möglichen Zustände $j$, in denen sich Atome befinden können. Die negativen Dispersionsglieder ** entsprechen der „negativen Absorption" $j - i$. Um ihren Einfluß auf die Dispersionsmessungen zu beurteilen, fassen wir die Glieder mit gleichem Nenner $\nu_s^2 - \nu^2$ zusammen — nur für sehr kleine Abstände $\nu_s - \nu$ ist ja eine Beeinflussung der Brechungsquotienten durch verdünnte Gase überhaupt nachweisbar — und erhalten, indem wir die verschiedenen Zustände einheitlich durch die Indizes $j = 0, 1, 2, 3$ .. kennzeichnen:

$$(n^2 - 1) \frac{\pi m}{e^2} = \sum_{j=0}^{\infty} \sum_{k=j+1}^{\infty} \frac{A_{kj}}{3} \frac{\tau_{kj}}{(\nu_{kj}^2 - \nu^2)} \left[ \frac{g_k}{g_j} N_j - N_k \right]. \qquad (2)$$

* Mit der Sommerfeldschen inneren Quantenzahl $j_S$ (nicht mit dem oben benutzten Index zu verwechseln) bzw. mit der Landéschen Zahl $J_L = j_S + \frac{1}{2}$ ist bekanntlich das statistische Gewicht durch die Beziehung verknüpft:

$$g = 2 j_S + 1 = 2 J_L.$$

** Daß in diesen Gliedern die Quantengewichte nicht vorkommen, läßt sich durch einfache energetische Betrachtungen geradeso wie der Zusammenhang zwischen Dispersion und Übergangswahrscheinlichkeit ableiten.

Der endliche Wert der Summen wird durch den $f$-Summensatz (vgl. Ziff. 6) und die endliche Gesamtsumme aller Atome gewährleistet. Untersucht man nur die unmittelbare Umgebung einer isolierten Spektrallinie der Frequenz $\nu_{kj} \equiv \nu_s = \frac{c}{\lambda_s}$ eines verdünnten Gases, so kann man in genügender Annäherung, indem man zugleich Frequenzen auf Wellenlängen umrechnet, als Dispersionsformel die folgende benutzen

$$n - 1 = \frac{e^2}{4\pi c^2 m} \frac{\lambda_{kj}^3}{\lambda - \lambda_{kj}} N_j f_{kj} \left(1 - \frac{N_k}{N_j} \frac{g_j}{g_k}\right) = \frac{e^2}{4\pi c^2 m} \frac{\lambda_s^3}{\lambda - \lambda_s} \mathfrak{N}_s, \quad (3)$$

wobei der deutsche Buchstabe $\mathfrak{N}_s$ in der klassischen Dispersionstheorie die Zahl der Dispersionselektronen vorstellt und $f_{kj}$, die Stärke der Oszillatoren, die dem Quantensprung $k - j$ entsprechen, der Gleichung genügt:

$$f_s \equiv f_{kj} = A_{kj} \frac{g_k}{g_j} \frac{m c^3}{8\pi^2 e^2 \nu_{kj}^2} = A_{kj} \frac{g_k}{g_j} \frac{\tau_{kj}}{3}. \quad (4)$$

Dies ist die in Ziffer 1 erwähnte wichtige Beziehung zwischen Dispersion und Übergangswahrscheinlichkeit, die ursprünglich durch einfache energetische Betrachtungen über Absorption und Emission abgeleitet wurde *. Die Kramersschen Glieder negativer Dispersion sind in dem Faktor $1 - \frac{N_k}{N_j} \frac{g_j}{g_k}$ enthalten. Bei der Untersuchung unangeregter Gase mäßiger Temperatur ist das Verhältnis $\frac{N_k}{N_j} \cdot \frac{g_j}{g_k}$ so klein, daß es mit weitgehender Annäherung gegen 1 vernachlässigt werden kann; welche Rolle dies Glied bei angeregten Gasen spielt, wird sich im Laufe der folgenden Untersuchungen zeigen — im allgemeinen ist jedenfalls bei mäßig starker Anregung $\frac{N_k}{N_j}$ eine kleine Größe, so daß der Faktor

$$1 - \frac{N_k}{N_j} \frac{g_j}{g_k}$$

nur als Korrektionsgröße anzusehen ist.

3. Vom experimentellen Standpunkt aus handelt es sich zunächst um die quantitative Prüfung der Beziehung (4) zwischen Dispersion und Übergangswahrscheinlichkeit. Hiermit haben sich R. Minkowski nnd der Verfasser schon früher im Falle der $D$-Linien des unangeregten Na-Dampfes

* Vgl. R. Ladenburg, a. a. O.

beschäftigt; auf Grund dieser Messungen * sowie neuerer, experimenteller und theoretischer anderweitiger Bestimmungen der Größe $A_{kj}$ kann man heute sagen, daß sich obige Beziehung wenigstens in diesem einen Falle exakt bestätigt hat**. Die genannten Versuche (tatsächlich wurde nicht die anomale Dispersion, sondern die ihr äquivalente Magnetorotation gemessen) lieferten für die „Stärke" $f$ der für die $D_1$- und die $D_2$-Linie maßgebenden Oszillatoren mit einer Ungenauigkeit von wenigen Prozenten den Wert $^1/_3$ und $^2/_3$, woraus sich nach der genannten Beziehung [Gleichung (4)] die Übergangswahrscheinlichkeit der der $D_1$ und $D_2$-Linie entsprechenden Quantensprünge zu $A = 0{,}64 \,.\, 10^8$ berechnet. Andererseits hat die direkte Messung der „natürlichen" Linienbreite durch R. Minkowski für $A$ den Wert $0{,}62 \,.\, 10^8$ ergeben***; noch unmittelbarer kann man aus der Magnetorotation der Resonanzstrahlung die „Lebensdauer" $T$ der beiden $P$-Zustände entnehmen****, die ja in diesem Falle, wo nur der eine Übergang möglich ist, gleich der reziproken Übergangswahrscheinlichkeit ist, und findet so $A = \frac{1}{T} = 0{,}74 \,.\, 10^8$.

Mit gewisser Annäherung kann man ferner durch Abschätzung des Zentralkraftfeldes des Na-Atoms diese Übergangswahrscheinlichkeit mittels der Schrödingerschen Undulationsmechanik berechnen und erhält † $A = 0{,}62 \,.\, 10^8$, nachdem die frühere korrespondenzmäßige Abschätzung bereits die größenordnungsmäßige Übereinstimmung gezeigt hatte ††. Dagegen haben die Messungen der Abklingungszeit der Kanalstrahlen nach der Wienschen Methode für die $D$-Linien des Na den Wert $3{,}7 \,.\, 10^{-8}$ ergeben, dessen Reziprokes wiederum gleich $A$ sein sollte, aber $= 0{,}27 \,.\, 10^8$, also nur etwa $^1/_3$ so groß wie die anderen Werte ist †††. Doch scheint die Ursache dieser Diskrepanz nicht in der Theorie der Dispersion zu liegen, sondern in der verwendeten Kanalstrahlenmethode der Messung der Abklingungszeit. Auch die für die Wasserstofflinien auf diese Weise erhaltenen Werte sind bekanntlich

* Vgl. R. Ladenburg und R. Minkowki, ZS. f. Phys. **6**, 164, 1921, sowie R. Minkowski, Ann. d. Phys. **66**, 206, 1921 (Diss. Breslau).

** Durch besondere Versuche (a. a. O.) wurde gezeigt, daß bei Abblendung des den Na-Dampf beleuchtenden intensiven $D$-Lichtes der Bogenlampe die gemessenen Werte von $\mathfrak{N}$ sich nicht änderten — ein Beweis, daß die negative Dispersion bei einer Meßgenauigkeit von 2 bis 3 $^0/_0$ nicht merkbar war.

*** ZS. f. Phys. **36**, 839, 1926.

**** A. Ellet, Journ. Opt. Soc. Amer. **10**, 427, 1925.

† Y. Sugiura, Phil. Mag. (7) **4**, 495, 1927.

†† W. Thomas, ZS. f. Phys. **24**, 169, 1924.

††† H. Kerschbaum, Ann. d. Phys. **79**, 465, 1926.

bisher nicht mit den Werten der quantentheoretisch berechneten „Lebensdauer" in Übereinstimmung zu bringen *.

Für die Hg-Linie 2537 Å.-E. besteht eine ähnliche Übereinstimmung zwischen dem aus Dispersions- bzw. Absorptionsmessungen ** nach Gleichung (4) berechneten und dem auf anderem Wege bestimmten $A$-Wert. Allerdings sind die Messungen weniger genau als im Fall der $D$-Linien, so daß dieser Hinweis genügen möge ***.

4. Eine weitere experimentell prüfbare Folgerung der Theorie ist die, daß in der Umgebung einer jeden Spektrallinie eines leuchtenden Gases anomale Dispersion (a. D.) auftreten sollte; zugleich zeigt allerdings, wie erwähnt, die Theorie, daß ihre Stärke und damit ihre Beobachtbarkeit außer durch die Wahrscheinlichkeit dieses Quantensprunges vor allem durch die Dichte der Atome im „unteren" Zustand des der Spektrallinie entsprechenden Emissionssprunges bestimmt ist. Ist dies ein „angeregter" Zustand, so ist offenbar eine starke „Erregung" des Gases oder Dampfes für den Nachweis der a. D. notwendig. Tatsächlich ist bis vor kurzem diese Erscheinung nur in wenigen Fällen festgestellt worden und hat wenig Beachtung gefunden. Außer einigen qualitativen Beobachtungen an Spektrallinien des Lichtbogens **** sind einigermaßen quantitative Messungen nur an den Balmerlinien $H_\alpha$ und $H_\beta$ mit Erfolg ausgeführt worden †, wobei der Wasserstoff mit Kondensatorentladungen erregt wurde. Aber der unzweifelhafte Nachweis der a. D. an diesen Spektrallinien zeigt, daß tatsächlich die „Sprungfrequenzen" und sicherlich nicht die Umlaufsfrequenzen der Bohrschen Elektronen die ausgezeichneten Stellen anomaler Dispersion sind; jene Erscheinungen bilden daher eine der Grundlagen der neueren Entwicklung der Dispersionstheorie.

Wie dann F. Paschen gezeigt hat, kann man Helium unter sehr reinen Bedingungen mit Gleichstrom so erregen, daß man an einigen

* Siehe etwa die neuen Berechnungen von Y. Sugiura, Journ. de phys. et le Rad. (6) **8**, 113, 1927. Nach neueren Untersuchungen von J. Stark (Die Axialität der Lichtemission und Atomstruktur, Berlin, A. Seydel, 1927) ist das Abklingleuchten ein komplizierterer Vorgang, als es bisher schien.

** Siehe Chr. Füchtbauer, G. Joos und O. Dinkelacker, Ann. d. Phys. (4) **71**, 222, 1923.

*** Einzelheiten siehe R. Ladenburg, Naturw. **14**, 1208, 1926.

**** O. Lummer und E. Pringsheim, Phys. ZS. **4**, 430, 1902/03; H. Ebert, ebenda S. 473; H. Geissler, Diss. Bonn 1909.

† R. Ladenburg und St. Loria, Verh. d. D. Phys. Ges. **10**, 858, 1908; R. Ladenburg, Ann. d. Phys. **38**, 249, 1913; siehe ferner Versuche an der grünen Linie des Hg-Bogens von P. P. Koch und W. Friedrich, Phys. ZS. **12**, 1193, 1911.

Linien starke Absorption erhält*, und entsprechende Versuche hat K. W. Meissner an der positiven Lichtsäule von Neon ausgeführt**. Daher schien es aussichtsreich, exakte Dispersionsmessungen an elektrisch angeregten Gasen in der Umgebung ihrer Serienlinien unter genau kontrollierbaren Bedingungen auszuführen und so verschiedene Konsequenzen der quantentheoretischen Dispersionsformel zu prüfen; eine der wichtigsten Aufgaben ist es wohl, die Kramersschen negativen Dispersionsglieder deren theoretische Bedeutung außer Frage ist, experimentell nachzuweisen (vgl. Ziffer 7). Über einen Teil der Ergebnisse an He, Ne, Hg und H wurde früher an anderer Stelle kurz berichtet***, genauere Angaben über die Versuche enthalten die auf die vorliegende Mitteilung folgenden.

5. Die dort beschriebenen, nach üblichen, aber möglichst verfeinerten Methoden ausgeführten Dispersionsmessungen in der Umgebung der einzelnen Spektrallinien liefern in einfacher Weise den Ausdruck

$$(n - 1)(\lambda - \lambda_s)$$

der Gleichung (3) und daher nur das Produkt

$$\mathfrak{N}_s = N_j f_{kj}\left(1 - \frac{N_k}{N_j}\,\frac{g_j}{g_k}\right).$$

Nur für unerregte Gase, deren Atomdichte $N_j$ bekannt und für die $N_k/N_j$ sehr klein ist, erhält man auf diese Weise $f_{kj}$ und damit — bei bekannten statistischen Gewichten $g_k$ und $g_j$ — unmittelbar den Wert der Übergangswahrscheinlichkeit $A$. So ist z. B. die in Ziffer 3 besprochene Zahl für die $D$-Linien des Na gefunden. Bei erregten Gasen ist jedoch im allgemeinen auch $N_j$, die Dichte der angeregten dispergierenden Atome, sowie $N_k/N_j$ unbekannt. Ohne weiteres sind daher die einzelnen Faktoren des obigen Produktes nicht bestimmbar. Wenn man aber zeigen kann oder wenigstens Gründe hat, anzunehmen, daß der Quotient $\frac{N_k}{N_j}\,\frac{g_j}{g_k}$ gegen 1 vernachlässigt werden kann, und wenn man die a. D. für verschiedene, zum gleichen unteren Zustand $j$ gehörige Spektrallinien mißt, erhält man offenbar die Relativwerte der $f_{kj}$ und damit bei bekannten statistischen Gewichten die Relativwerte der Übergangswahrscheinlichkeiten $A$. Diese sind von großer Bedeutung, besonders für Linien derselben Serie, da sie als Atom-

* Ann. d. Phys. **45**, 625, 1914; siehe auch neuere Absorptionsversuche an He von W. H. Mc Curdy, Phil. Mag. (7) **2**, 529, 1926.

** Ann. d. Phys. **76**, 124, 1925; siehe auch H. B. Dorgelo, ZS. f. Phys. **34**, 766, 1926.

*** R. Ladenburg, Phys. ZS. **26**, 689, 1925; R. Ladenburg, H. Kopfermann und Agate Carst, Sitzungsber. d. Preuß. Akad. d. Wiss. 1926. S. 256.

konstanten anzusehen sind, die jedenfalls in den einfachsten Fällen aus den Daten des Atommodells berechnet werden können *. Ferner wäre es sehr interessant, zu erfahren, ob und wieweit die $A$-Werte durch äußere Umstände beeinflußt werden können **. Bei den vorliegenden Untersuchungen wurde deshalb besonders darauf geachtet, ob irgendwelche Änderungen der $A$-Werte nachweisbar seien, speziell bei den recht verschiedenen Stromstärken und Gasdrucken, bei denen die Messungen ausgeführt wurden; vorwegnehmend sei bemerkt, daß irgend eine Veränderung der Verhältnisse der $A$-Werte dabei jedenfalls nicht festgestellt werden konnte. Daher ist wenigstens bis auf weiteres als wahrscheinlich angenommen, daß sich im allgemeinen bei den von uns untersuchten Strom- und Druckänderungen auch der zu einer bestimmten Linie gehörige $A$-Wert nicht ändert; dann zeigt die beobachtete Änderung der a. D., d. h. der $\mathfrak{N}$-Werte, die gleichzeitige Änderung der Atomdichte, d. h. der $N_j$-Werte an, wenigstens so lange, wie der Einfluß der negativen Dispersion vernachlässigt werden kann $\left(\frac{N_k}{N_j}\frac{g_j}{g_k} \ll 1\right)$. Auf diese Weise kann quantitativ festgestellt werden, wie die Dichte angeregter Atome von äußeren Umständen, besonders von Stromdichte und Gasdruck abhängt und wie sich die Prozesse der Anregung und Vernichtung von Atomzuständen mit Strom und Druck ändern. Es ist wohl das erstemal, daß diese Vorgänge in der positiven Säule der selbständigen Entladung quantitativ verfolgt werden können.

Es ist vielleicht nicht überflüssig, darauf hinzuweisen, daß man auf Grund von Absorptionsmessungen an angeregten Gasen solche oder ähnliche Berechnungen bisher nicht vornehmen kann, da die Absorption im allgemeinen nicht einfach proportional $\mathfrak{N}$ ist***, außerdem ist häufig die Art der Absorption nicht genau definiert: je nach der Intensitätsverteilung der als Lichtquelle dienenden mehr oder weniger verbreiterten Linie wird man ganz verschiedene Werte der Absorption bekommen****.

---

* In der Bohrschen Atomtheorie war dies nur angenähert korrespondenzmäßig möglich, die Quantenmechanik erlaubt ihre exakte Berechnung (vgl. E. Schrödinger, Ann. d. Phys. **80**, 437, 1926; Y. Sugiura, a. a. O.).

** Das Auftreten „verbotener" Übergänge in elektrischen Feldern zeigt unzweifelhaft die starke Abhängigkeit jedenfalls gewisser $A$-Werte von elektrischen Kräften.

*** Um den Zusammenhang zwischen Absorption und $\mathfrak{N}$ zu erhalten, wird man am besten gleichzeitige Messungen von Absorption und anomaler Dispersion ausführen.

**** Vgl. R. Ladenburg und F. Reiche, Ann. d. Phys. **42**, 181, 1913; C. R. **157**, 279, 1913; **158**, 1788, 1914. Hier werden die beiden Extremfälle: a) „Gesamtabsorption" (Lichtquelle: ein Streifen aus dem kontinuierlichen Spektrum), b) „Linien-

Dies ist z. B. auch bei der Deutung neuerer Versuche zu berücksichtigen, bei denen, aus dem Abklingen der Absorption nach der Anregung durch einen Stromstoß, Schlüsse auf die Lebensdauer angeregter Atome gezogen werden*.

6. Die Bestimmung der Absolutwerte $N_j$ und $f_{kj}$ bzw. $A_{kj}$ ist in gewissen Fällen mit Hilfe des $f$-Summensatzes nach Thomas-Kuhn-Reiche** möglich***. Nach diesem fundamentalen Satz ist bekanntlich

$$\sum_a f^a - \sum_e f^e = \frac{l}{3},$$

d. h. gleich ein Drittel der Anzahl der Freiheitsgrade. Dabei bedeuten die $f$ die in Gleichung (4) definierten Oszillatorenstärken****; die erste Summe — Index $a$ — ist über alle von dem betrachteten Zustand aus möglichen Absorptionsübergänge nach höheren Zuständen, die zweite Summe — Index $b$ — über die Emissionsübergänge nach tieferen Zuständen zu erstrecken. Multipliziert man beide Seiten der obigen Gleichung mit der Dichte der Atome im betrachteten Zustand $N_j$, so folgt

$$\sum_k N f^a_{kj} - \sum_i N_j f^e_{ji} = \frac{l}{3} N_j.$$

Falls die negative Dispersion an den Linien $j - k$ (bei genügend schwacher Erregung) nicht in Betracht kommt, stellt die erste Summe die Summe sämtlicher $\mathfrak{N}$-Werte der vom Zustand $j$ ausgehenden Absorptionslinien dar, siehe Gleichung (3). Ist der Zustand $j$ außerdem metastabil, so sind die $f^e_{ji} = 0$, und es wird

$$\sum_k N_j f^a_{kj} = \sum_k \mathfrak{N}_{kj} = \frac{l}{3} N_j.$$

Wenn also die $\mathfrak{N}$-Werte aller von einem metastabilen Zustand ausgehenden Absorptionslinien gemessen sind, kann man die Atomzahl im betrachteten Zustand $j$ und damit aus den einzelnen $\mathfrak{N}$-Werten die $A_{kj}$ absolut bestimmen.

---

absorption" (Lichtquelle: eine der absorbierenden genau gleiche Spektrallinie), definiert und ihre Abhängigkeit von Schichtdicke, Atomzahl, Dämpfung usw. untersucht.

* K. W. Meissner, Ann. d. Phys. **76**, 124, 1925; Phys. ZS. **26**, 686, 1925; H. B. Dorgelo, ZS. f. Phys. **34**, 766, 1925; Physica **5**, 429, 1925.

** W. Thomas, Naturwissensch. **13**, 627, 1925; W. Kuhn, ZS. f. Phys. **33**, 408, 1925; F. Reiche und W. Thomas, ebenda **34**, 510, 1925.

*** Hierauf hat uns Herr F. Reiche in dankenswerter Weise aufmerksam gemacht.

**** Nämlich:

$$f^a = A_{kj} \frac{g_k}{g_j} \frac{\tau_{kj}}{3}, \quad f^e = A_{ji} \frac{\tau_{ji}}{3}.$$

Tatsächlich übertrifft im allgemeinen der $\mathfrak{N}$-Wert des kleinsten Quantensprunges, d. h. des ersten Gliedes einer Serie, die folgenden Glieder so erheblich, daß diese im Verhältnis zum ersten Gliede nur kleine und schwer meßbare Werte haben; außerdem ist über die $\mathfrak{N}$-Werte des an die Seriengrenze anschließenden kontinuierlichen Spektrums, das in der $\Sigma f^{n}$ enthalten ist, experimentell bisher nichts bekannt. Daher ist dieser Weg exakt, bisher wenigstens, nicht gangbar. Immerhin ist auf diese Weise die Angabe einer unteren Grenze von $N_j$ und $f_{kj}$ oder eines angenäherten Wertes vielfach möglich und bereits wertvoll.

Andererseits kann man die Verhältnisse von $N_j$ verschiedener angeregter Zustände dadurch bestimmen, daß man außer der a. D. die Intensität der betreffenden Spektrallinien mißt; allerdings muß dabei die Selbstabsorption der Linien vermieden, d. h. die Intensität der „unendlich dünnen Schicht" bestimmt werden. Diese hat ja nach der Bohr-Einsteinschen Theorie den Wert

$$H_{kj} = N_k A_{kj} h \nu_{kj}.$$

Mithin liefert das Verhältnis der $H$-Werte zweier vom gleichen oberen Zustand ausgehenden Linien das Verhältnis ihrer $A_{kj}$-Werte. Wird für dieselben Linien die a. D. gemessen und sind dabei die Glieder negativer Dispersion zu vernachlässigen $\left(\frac{N_k}{N_j}\frac{g_j}{g_k} \ll 1\right)$, so kann man aus dem Verhältnis der $N_{kj}$- und der $H_{kj}$-Werte zweier Linien offenbar dasjenige der zugehörigen $A_{kj}$-Werte eleminieren und erhält für das Verhältnis der $N_j$-Werte der unteren Zustände

$$\frac{N_{j_1}}{N_{j_2}} = \frac{\mathfrak{N}_{kj_1}}{\mathfrak{N}_{kj_2}} \frac{g_{j_1}}{g_{j_2}} \frac{H_{kj_2}}{H_{kj_1}} \left(\frac{\lambda_{kj_2}}{\lambda_{kj_1}}\right)^3.$$

Dabei ist es keineswegs nötig, die Intensitäten gleichzeitig mit der a. D. und an derselben leuchtenden Schicht zu messen. Denn das Intensitätsverhältnis zweier vom gleichen oberen Zustand ausgehender Linien ist theoretisch unabhängig von der Anregung, da es ja eben nur von dem Verhältnis der Übergangswahrscheinlichkeiten abhängig, von der Atomdichte im oberen Zustand aber unabhängig sein soll (die Atomdichte im unteren Zustand ist nach obigem Ansatz überhaupt ohne Einfluß auf die Intensität). Tatsächlich ist diese wichtige Folgerung der Theorie an leuchtendem Neon von H. B. Dorgelo und W. de Groot* bis zu einem gewissen Grade bestätigt worden, indem diese Autoren an ganz verschiedenartig erregtem Neon stets das gleiche Verhältnis solcher vom gleichen

* ZS. f. Phys. 36, 897, 1926.

oberen Zustand ausgehenden Linien fanden — dabei untersuchten sie außer der positiven Neonsäule und dem negativen Glimmlicht optisch angeregtes Neon und Neon, das durch Elektronen bestimmter Geschwindigkeit angeregt war, so daß die Helligkeitsverhältnisse von Linien verschiedener oberer Niveaus in den einzelnen Fällen ganz verschieden waren*.

Gelingt es außerdem, an derselben leuchtenden Schicht, an der die a. D. bestimmt ist, die absolute Helligkeit der Spektrallinien zu messen, so erhält man offenbar auch noch die $N_k$-Werte selbst.

7. Zum Schluß soll noch kurz die Frage des experimentellen Nachweises der „negativen Dispersion“ besprochen werden. Aus Gleichung (3) erkennt man, wie dort bereits hervorgehoben, daß ein solcher Nachweis nur möglich ist, wenn das Verhältnis der Atomdichten $N_k/N_j$ zweier miteinander kombinierender Zustände einen genügend großen Wert besitzt. Nach den in den folgenden Teilen der U. a. D. gewonnenen Erfahrungen ist dazu im allgemeinen sehr starke Anregung (über 200 mA) erforderlich. Nur beim He scheint ein günstigerer Fall vorzuliegen, wo man vielleicht schon mit mäßiger Stromstärke auskommen wird (Teil V der U. a. D.).

Solange die $N_k/N_j$-Werte klein sind, steigen nach den von H. Kopfermann und mir in U. a. D. II näher beschriebenen Erfahrungen die Beträge der a. D. und die $\mathfrak{N}$-Werte mit wachsendem Strom an bzw. bleiben konstant (die Ursache dieser „Sättigung“ der $\mathfrak{N}$-Werte ist die mit wachsendem Strom gleichzeitig neben wachsender Anregung zunehmende Zerstörung angeregter Atome durch Elektronenstöße, die a. a. O. näher besprochen werden wird). Sobald aber $N_k/N_j$ und damit die negative Dispersion genügend groß wird, muß die a. D. abnehmen, und zwar dauernd mit wachsendem Strom solange $N_k/N_j$ anwächst. Gleichzeitig darf die a. D. an einer von $j$ nach einem anderen, höheren $k$-Niveau, etwa nach $k'$, möglichen Linie (s. Fig. 2) im gleichen Strombereich nicht abnehmen, wenigstens so lange nicht, bis auch $N_{k'}/N_j$ merkliche Werte bekommt. Charakteristisch ist das zu erwartende verschiedene Verhalten der zwei Linien $j - k$ und $j - k'$, und der Unterschied der a. D. an diesen beiden Linien muß parallel mit dem Anstieg der a. D. an einer von $k$ ausgehenden Linie $k - l$ sein.

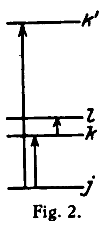


Fig. 2.

Grundsätzlich ist diese Methode am He, Ne und Ar durchführbar; entsprechende Versuche sind in Vorbereitung.

* Auf das Bedenken, daß bei diesen Versuchen die Selbstabsorption der Linien nicht beseitigt ist und dadurch die Intensitäten zum Teil nicht der oben genannten Bedingung genügten, wird in Teil II der U. a. D. näher eingegangen.

(Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie.)

# Untersuchungen über die anomale Dispersion angeregter Gase.

## II. Teil*.

## Anomale Dispersion in angeregtem Neon.

(Einfluß von Strom und Druck, Bildung und Vernichtung angeregter Atome.)

Von **Hans Kopfermann** und **Rudolf Ladenburg** in Berlin-Dahlem.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 17. Dezember 1927.)

**1. Versuchsanordnung. 2. Meßmethoden, Genauigkeit. 3. Kontrollversuche. 4. Abhängigkeit der a. D. vom Strom. 5. Theoretische Deutung. 6. Abhängigkeit der a. D. vom Druck und ihre Deutung. 7. Zusammenfassung.** — In der positiven Säule des mit Gleichstrom betriebenen Neonrohrs wird an den etwa 20 im Rotgelb gelegenen $s_5 - p_k$-, $s_4 - p_k$-, $s_3 - p_k$-Linien anomale Dispersion (a. D.) in ihrer Abhängigkeit von Strom und Druck gemessen. Mit wachsendem Strom steigt die a. D., d. h. die Zahl der $N_{s_i}$-Atome in den $s_5$-, $s_4$- und $s_3$-Zuständen, mehr oder weniger rasch an, nähert sich aber bald einem Sättigungswert, der bei 50 mA bereits annähernd erreicht ist. Dies wird durch die Bildung und Vernichtung der $s_i$-Atome durch Elektronenstoß gedeutet. Die Beobachtungen an den metastabilen $s_5$- und $s_3$-Atomen, und in Annäherung auch an den instabilen $s_4$-Atomen sind darstellbar durch die Gleichgewichtsformel:

$$N_s = \frac{aJ}{bJ + c},$$

wo $J$ Stromstärke, $a$ bzw. $b$ und $c$ stromunabhängige Erzeugungs- bzw. Vernichtungsfaktoren sind. Sättigung tritt ein, wenn $bJ \gg c$, dann ist $\overline{N}_s = a/b =$ const. Zum Verständnis der Beobachtungen an den $s_4$-Atomen ist ihre Nachfüllung aus den $s_5$- und $s_3$-Atomen und durch die starke Reabsorption der Linie $p_0 - s_4$ (743 Å) zu berücksichtigen, die die mittlere Lebensdauer der instabilen $s_4$-Atome wesentlich vergrößert. Druckeinfluß: 1. Mit wachsendem Druck nehmen oberhalb 1,3 mm die Sättigungswerte $\overline{N}_s$ ab; 2. gleichzeitig tritt die Sättigung bei immer kleineren Stromwerten ein. Ursache: Bei gleichem Strom und wachsendem Druck bleibt der Anteil der mittelschnellen anregenden Elektronen im wesentlichen konstant oder nimmt ab; dagegen nimmt gleichzeitig der Anteil der langsamen Elektronen, die die Vernichtung der angeregten Atome durch Stoß bewirken, aus verschiedenen Gründen zu. Daher wächst in der Gleichgewichtsformel $b$ mit dem Druck schneller als $a$ und wesentlich schneller als $c$, und es nimmt mit wachsendem Druck 1. $\overline{N}_s$ ab, und 2. auch der Strom $J$, bei dem $bJ \gg c$ ist und Sättigung eintritt.

1. Versuchsanordnung. Die Versuchsanordnung ist im wesentlichen dieselbe, die bereits von dem einen von uns zur Untersuchung

* I. Teil siehe vorangehende Arbeit. Sie wird im folgenden als U. a. D. I. zitiert.

der a. D. an den Balmerlinien des elektrisch erregten Wasserstoffs und seitdem vielfach benutzt worden ist* (Methode der horizontalen Interferenzstreifen). Der wesentliche Fortschritt bei den vorliegenden Versuchen beruht auf der Benutzung von Gleichstrom zur Erregung des untersuchten Gases. Dadurch konnte eine Bogenlampe als Lichtquelle verwendet und die elektrischen Erregungsbedingungen konnten exakt gemessen und konstant gehalten werden. In Fig. 1 ist die Versuchsanordnung schematisch dargestellt.

Als Lichtquelle $A$ dient der positive Krater einer selbstregulierenden Woyle-Bogenlampe, die mit 15 Amp. Gleichstrom belastet wurde. Das von ihr

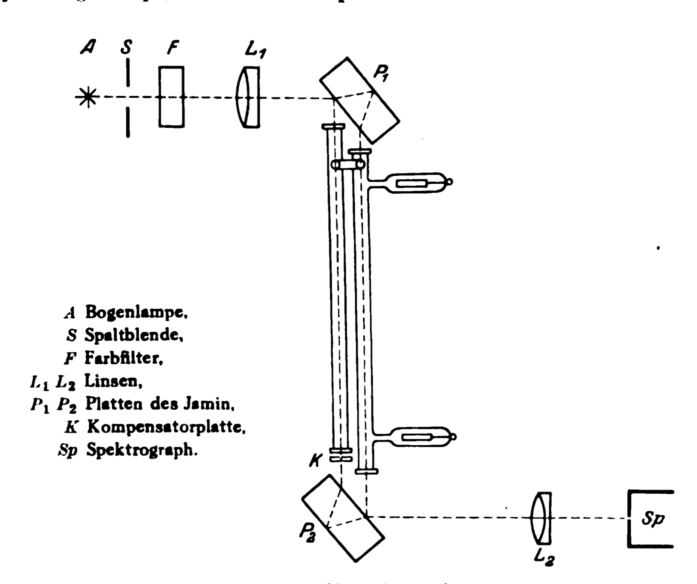



Fig. 1. Versuchsanordnung.

ausgehende Licht, durch einen Achromaten $L_1$ möglichst parallel gemacht, fällt etwa unter 50⁰ auf die vordere Platte $P_1$ eines Jaminschen Interferentialrefraktors auf, teilt sich hier in zwei kohärente, parallel nebeneinander laufende Strahlenbüschel und bildet, nachdem diese durch die Platte $P_2$ wieder vereinigt sind, bei geeigneter Stellung der Platten ein System von horizontalen Interferenzstreifen niedriger Ordnung, die mittels des Kondensors $L_2$ auf den Spalt $Sp$ eines stigmatischen Spektrographen abgebildet werden. Die Platten des Jaminschen Interferentialrefraktors sind 20 mm dicke, auf 1′ planparallel geschliffene Uviolglasplatten mit sehr guten planen Flächen, die Rückseiten sind versilbert.

* R. Ladenburg und St. Loria, Verh. d. D. Phys. Ges. **10**, 858, 1908; R. Lade [...] e Interferential-refraktor [...] n L. Puccianti verwend[...]

Die Platten sind um eine vertikale und eine horizontale Achse mikrometrisch drehbar und in ihrer Ebene verschiebbar auf einer großen optischen Bank montiert, die verschiedenen Einstellungen sind mit geeigneten Teilungen versehen. Die beiden an $P_1$ erzeugten Strahlenbüschel durchsetzen zwei gleich lange, mit planparallelen Uviolglasplatten verschlossene Röhren aus Thüringer Geräteglas, die mit einem Hochvakuumpumpsystem und den Gasvorräten verbunden sind. Der Abstand der Mitten der Strahlenbündel beträgt 20 mm, der Plattenabstand $P_1 - P_2$ 55 cm, so daß die 50 cm langen, 10 mm weiten Röhren gut Platz zwischen ihnen haben. Da die Verschlußplatten auf die Röhren aufgekittet sind, besitzen die Rohrenden aufgeblasene Kühlmäntel, durch die ständig kaltes Wasser strömt; dadurch wird ein Warmwerden des Kittes und jede merkliche Gasabgabe vermieden. Eins der beiden Rohre trägt dicht hinter den Kühlmänteln seitliche Ansätze mit zylindrischen Eisenelektroden, die es erlauben, eine Glimmentladung durch das Rohr zu schicken. Zur elektrischen Erregung standen eine 1000- und zwei 5000-Volt-Gleichstrommaschinen zur Verfügung, die jede bis 1 Amp. Strom lieferten, so daß unter konstanten, genau reproduzierbaren Bedingungen gearbeitet werden konnte.

Als Spektrograph diente ein Wanschaffspektrometer mit größerem Plangitter und Holzkamera von 1,7 m Länge*. In der dritten Ordnung, in der ausschließlich photographiert wurde, betrug die Dispersion ohne Telesystem im Gelb etwa 3 Å.-E. pro Millimeter, das verwertbare Auflösungsvermögen etwa 110000. Das Filter, ein Glastrog mit wässeriger Lösung aus Filterrot II**, unterdrückte das sich dem roten Spektrum dritter Ordnung überlagernde Violett vierter Ordnung und bildete gleichzeitig einen Schutz der Interferometerplatten gegen die Wärmestrahlen der Lichtquelle.

Interferentialrefraktor und Spektrograph standen auf einer großen Marmorplatte, die, auf flachen Gummiklötzchen ruhend, die ganze Breite eines massiven Tisches bedeckte. Dadurch wurde eine solche Erschütterungsfreiheit erreicht, daß auch eine 30 Minuten dauernde Aufnahme scharfe Interferenzstreifen zeigte, selbst wenn man im Beobachtungsraum auf und ab ging. Die Strahlung des Entladungsrohres, das oft bei Aufnahmen auf 80 Milliampere (mA) erregt wurde, wobei die Wandung des Rohres sich auf etwa 90° C erwärmte, verminderte die Schärfe der Streifen nicht, wenn nur gewartet wurde, bis sich ein Gleichgewicht ausgebildet hatte. Zum Photographieren der Effekte wurden im rotgelben und roten Teil des Spektrums bis 6700 Å.-E. panchromatische „Spezialrapid-Platten" von Ilford, im längerwelligen Spektralgebiet mit Dicyanin nach den üblichen Vorschriften sensibilisierte Schleussner-Gelbetikettplatten benutzt. Die Belichtungszeiten betrugen bei normalen Aufnahmen eine bis drei Minuten.

2. Meßmethoden und Meßgenauigkeit. Füllt man beide Rohre (s. Fig. 1) mit dem zu untersuchenden Gas, im vorliegenden Fall mit Neon, und erregt das eine von ihnen genügend stark, so wird das ganze im Strahlengang befindliche 10 mm weite Rohr mit dem roten Licht der positiven Säule gleichmäßig gefüllt. Alle im folgenden beschriebenen

* Nähere Beschreibung siehe H. Senftleben, Ann. d. Phys. 47, 966, 1915. Das Spektrometer wurde uns vom Breslauer Physikalischen Institut zur Durchführung dieser Untersuchungen leihweise überlassen; dem Direktor desselben, Herrn Prof. Dr. Cl. Schaefer, möchten wir auch an dieser Stelle für sein großes Entgegenkommen herzlichst danken.

** Siehe Pinahandbuch der Höchster Farbwerke.



Versuche und Messungen beziehen sich auf diese positive Säule. Wird außerdem die als eigentliche Lichtquelle dienende Bogenlampe $A$ gezündet (siehe Fig. 1), so erscheinen im Spektralapparat auf dem (von horizontalen Interferenzstreifen durchzogenen) kontinuierlichen Spektrum des Kraters die bekannten Neonlinien, und zwar als helle Emissionslinien; blendet man aber den durch das unerregte Rohr gehenden Strahl ab, so sieht man die meisten der im Rot und Gelb liegenden Linien als dunkle Absorptionslinien, wenigstens wenn der erregende Strom nicht allzu stark ist. Diese „Umkehr" ist bemerkenswert, sie ist gut zu photographieren, und ist wohl in ähnlicher Weise noch nicht beobachtet worden. Die „umgekehrten Linien" sind die bekannten $s_i - p_k$-Linien, an denen Meissner* und Dorgelo** ihre Absorptionsmessungen ausgeführt haben. Läßt man den abgeblendeten Strahl wieder eintreten, so sieht man die horizontalen Interferenzstreifen im kontinuierlichen Spektrum, und beiderseits der meisten der genannten rotgelben Linien zeigt sich mehr oder weniger deutlich der bekannte hyperbelartige Verlauf der anomalen Dispersion (a. D.) (siehe Fig. 2a). Da sich jedoch die Abbiegungen nur auf einen Bereich von einigen Zehntel Å.-E. bis höchstens 2 Å.-E. erstrecken, und da auch in den günstigsten Fällen die Verschiebung der Interferenzstreifen im Abstand von 0,5 Å.-E. von der Mitte der Linie eine halbe Streifenbreite nicht übertrifft, so sind quantitative Messungen dieser kleinen Effekte auf diese Weise kaum möglich. Dagegen hat sich die von Roschdestwenksky angegebene Hakenmethode*** als sehr brauchbar erwiesen.

Sie besteht bekanntlich darin, daß man durch Einführen einer dünnen planparallelen Platte in den Strahl, der das unerregte Gas durchsetzt, künstlich die Ordnung der Interferenzstreifen auf dem Spalt erhöht, und infolgedessen im kontinuierlichen Spektrum nun die Streifen gegen die Horizontale geneigt sieht, und zwar entgegengesetzt der Neigung der an den Stellen a. D. auftretenden Hyperbeln. Hier resultieren dann je nach Dicke und Stellung der Kompensatorplatte mehr oder weniger scharfe, symmetrisch zur Linienmitte gelegene Haken, deren Lage gut bestimmbar ist (siehe Fig. 2b und 2c).

Bei den untersuchten Neonlinien liegen die Stellen a. D. so weit auseinander, daß sie sich bei dem geringen Betrage der a. D. gegenseitig nicht beeinflussen. Unter diesen Verhältnissen bestimmt sich dann aus

---

* K. W. Meissner, Ann. d. Phys. **76**, 124, 1925.

** H. B. Dorgelo, Physica **5**, 90 u. 429, 1925.

*** D. Roschdestwensky, Ann. d. Phys. **39**, 307, 1912; Trans. Opt. Inst. Petrograd **2**, Nr. 13, 1921. Daselbst ist auch die Theorie der Methode erschöpfend dargelegt.

dem Wellenlängenabstand der Haken einer Linie die für die Stärke der a. D. maßgebende Zahl $\mathfrak{N}$ (s. U. a. D. I, Ziffer 2) nach der Formel:

$$\mathfrak{N} = \frac{4\pi m c^2}{e^2} \frac{K}{4d} \frac{(\lambda' - \lambda'')^2}{\lambda_0^3}.$$

Dabei bedeuten $e$ Ladung, $m$ Masse des Elektrons, $c$ Lichtgeschwindigkeit, $\lambda_0$ Wellenlänge der Mitte der untersuchten Linie, $\lambda' - \lambda''$ Abstand der

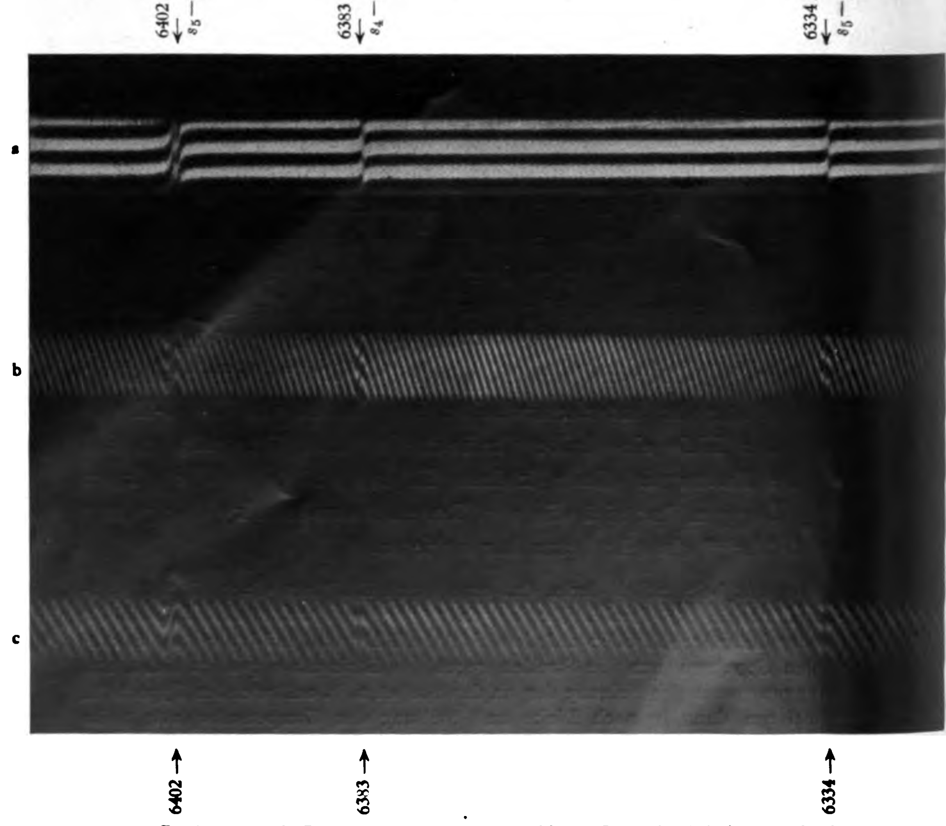



**Fig. 2. Anomale Dispersion an leuchtendem Neon (Original 1½ fach vergrößert).**
**a Methode der horizontalen Interferenzstreifen, die unmittelbar den Dispersionsverlauf anzeigen; b und c Hakenmethode; der Wellenlängenabstand der Hakenspitzen beiderseits einer Linie ist ein quantitatives Maß der Dispersion.**

Haken voneinander und $d$ Länge der leuchtenden Schicht, die bei den vorliegenden Versuchen stets 40 cm betrug. $K$ ist eine von der Dicke und dem Brechungsexponenten der Kompensatorplatte abhängige Funktion der Wellenlänge und wird experimentell so bestimmt: man wählt je nach

Abstand und Breite der Streifen $m$ Streifen in der Nachbarschaft der Linie aus, mißt den Wellenlängenabstand $\Delta\lambda$ des ersten zum $m$-ten Streifen und berechnet $K = \frac{m\lambda}{\Delta\lambda}$.

Man hat also, um die Größe der a. D. einer Linie zu messen, lediglich den Abstand der so erzeugten Haken in Å.-E. und die Größe $K$ zu bestimmen*. Zur genauen Vermessung der Haken erwies es sich als zweckmäßig, an Stelle des durchgehenden vertikalen Fadenpaares im Okular des benutzten Zeissschen Kompensators einen auf $^1/_2$ bis 1 mm unterbrochenen vertikalen Faden zu benutzen. So konnte einmal (siehe Fig. 3) mit dem Ende des oberen Fadenstückes auf die nach oben gehende Spitze des linken Hakens und durch senkrecht zur Schubrichtung der Meßschraube erfolgte Verschiebung des Plattenschlittens mit dem Ende des unteren Fadenstückes auf die nach unten zeigende Spitze des rechten Hakens sehr genau eingestellt werden. Auf diese Weise ließen sich noch Effekte auf 10 bis 15% messen, die einer Verschiebung der horizontalen Interferenzstreifen von 0,2 Streifenbreiten im Abstand von 0,3 Å.-E. von der Linienmitte entsprechen. Das bedeutet im untersuchten rotgelben Teil des Spektrums eine Änderung des Brechungsquotienten von $3{,}6 \cdot 10^{-7}$ und entspricht einem $\mathfrak{N}$-Wert von $\sim 2 \cdot 10^{11}$; die kleinsten Werte, die Roschdestwensky an den Absorptionslinien unangeregter Alkalidämpfe gemessen hat, sind etwa 10mal so groß**.

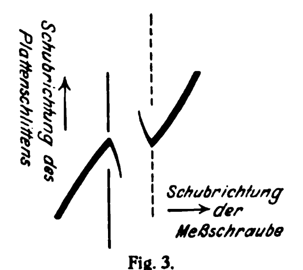


Fig. 3.

Der mittlere Beobachtungsfehler von $\mathfrak{N}$ bei einer Aufnahme ist etwa 7% bei den größten und 15% bei den kleinsten Effekten.

3. Kontrollversuche. (Unabhängigkeit der $\mathfrak{N}$-Werte von der Auflösung usw., Einfluß von Verunreinigungen, besonders von Spuren Wasserstoff. Reproduzierbarkeit der Ergebnisse.) Zur Feststellung der systematischen Fehler wurden Kontrollversuche ausgeführt. Aufnahmen mit Kompensatorplatten von 4, 6, 10 mm

* Zur Bestimmung der Dispersion dienten die schwach erregten scharfen Neonlinien eines Vergleichsspektrums, das zugleich oberhalb und unterhalb des auszumessenden kontinuierlichen Spektrums erzeugt wurde.

** In einer kürzlich erschienenen wichtigen Untersuchung über die a. D. an den ersten zwei Hauptserienlinien des $K$ betonen die Herren W. Prokofiev und G. Gamow (ZS. f. Phys. **44**, 887, 1927), daß innerhalb eines Abstandes von 0,5 Å.-E. von der Linienmitte die Dispersionsformel ihre Gültigkeit verliere. Diese Grenze ist wohl jedenfalls von der Größe der a. D. abhängig, und der angegebene Wert (0,5 Å.-E.) kann wohl nur für die untersuchten Verhältnisse gelten; bei unseren wesentlich kleineren $\mathfrak{N}$-Werten liegt die entsprechende Grenze, wenn sie reell ist, jedenfalls auch bei wesentlich kleineren Abständen von der Linienmitte. Es scheint aber nicht ausgeschlossen, daß die von den Verfassern gefundene Abweichung durch nicht ausreichende Auflösung des benutzten Spektrographen hervorgerufen ist (vgl. unsere Versuche in Ziffer 3 über den Einfluß der Auflösung sowie die Untersuchung von H. Senftleben über einen ähnlichen Effekt bei der Magnetorotation, Ann. d. Phys. **47**, 949; Dissert. Breslau, 1915).

Dicke ergaben innerhalb der Meßfehler die gleichen $\mathfrak{R}$-Werte. Die Haken erwiesen sich als symmetrisch zur Linienmitte. Abblenden des Gitters auf die halbe Zahl der Teilstriche und damit der Auflösungskraft auf die Hälfte änderte nur die Intensität der Erscheinung, nicht die Größe des Hakenabstandes, wenigstens bei den größeren Effekten. Bei Verringerung der im allgemeinen benutzten Spaltbreite von 0,03 mm auf die Hälfte blieben die größeren Effekte innerhalb der Meßfehler konstant. Bei den kleinsten Effekten konnte ein Abnehmen der $\mathfrak{R}$-Werte um etwa 10 % festgestellt werden. Daher muß bei den kleinsten $\mathfrak{R}$-Werten mit einer entsprechenden Unsicherheit gerechnet werden. Bei den größeren $\mathfrak{R}$-Werten ist aber die verwendete Auflösung ausreichend. Veränderung der Länge der leuchtenden Schicht war ohne Einfluß auf die erhaltenen $\mathfrak{R}$-Werte. Abschwächung der kontinuierlichen Lichtquelle auf $^1/_5$ bis $^1/_7$ vergrößerte die $\mathfrak{R}$-Werte bei hohem Strom nicht merklich. Bei kleinem Strom ist eine Vergrößerung von $\mathfrak{R}$ eben nachweisbar, die bei 6402 (bei 3 mA) $\sim$ 10 % beträgt. Dieser interessante Effekt beruht offenbar auf der Veränderung der Anregungsverhältnisse im Neonrohr infolge Absorption der einfallenden Strahlung*. Jedenfalls sind die bei stärkerem Strome gemessenen Werte von der verwendeten einfallenden Strahlung unabhängig.

Nach den Erfahrungen von Meissner** und Dorgelo*** beeinträchtigen geringe Beimischungen von $H_2$ die Absorption in den angeregten Zuständen stark (infolge Vernichtung der metastabilen Atome). Die Dispersion ist ebenfalls sehr empfindlich gegen Verunreinigungen. Wenn die Wasserstofflinien der Balmerserie in der Entladungsbahn deutlich sichtbar sind, ist die a. D. an den schwachen Neonlinien verschwunden! Unsere Hauptsorge galt deshalb einer möglichst vollständigen Reinheit des Neongases. Die Glaswände des Entladungsrohrs wurden bis dicht an die wassergekühlten Enden auf über 300° C einige Stunden erhitzt, die Elektroden (Eisenzylinder von 10 mm Durchmesser und 20 mm Länge) wurden sowohl mit Hochfrequenz durch übergeschobene Spulen nach der in der Technik üblichen Weise, als auch durch Ionenbombardement (starke Entladungen bei tiefen Drucken) auf starke Rotglut geheizt. Das verwendete Neongas, das uns die Firma Linde kostenlos zur Verfügung

---

* Der entsprechende Effekt wurde bei nichtleuchtendem Na-Dampf seinerzeit von Ladenburg-Minkowski gesucht, war aber dort nicht vorhanden.

** K. W. Meissner, a. a. O.

*** H. B. Dorgelo, a. a. O.



stellte*, enthielt nach ihrer Angabe nur $^1/_2$ bis 1 % Helium als Beimischung. Im Taschenspektroskop erschienen nach Reinigung über Kohle in flüssiger Luft ausschließlich die Neonlinien. Es ließ sich zwar im allgemeinen nicht vermeiden, daß bei großen Stromdichten die ersten Balmerlinien schwach zu sehen waren, die auch durch Reinigung in einer Kaliumentladung** nicht verschwanden, aber Kontrollversuche mit vollkommen wasserstoffreiem Neon zeigten, daß jene Spuren von $H_2$ einen kaum nachweisbaren Einfluß auf die a. D. und damit auf die Dichte der angeregten Neonatome hatten. Dazu wurden die Elektroden mehr als 12 Stunden mit Hochfrequenz und Ionenbombardement ausgeheizt und das Gas durch Entladung zwischen Elektroden aus vakuumdestilliertem Magnesium gereinigt, bis auch bei höchstem Strom keine Spur von Balmerlinien mehr sichtbar war. Die nun erhaltenen $\mathfrak{N}$-Werte stimmten mit den früheren innerhalb der Meßfehler überein (s. Tabelle 1), allerdings sind die Werte der zweiten Reihe, bei völliger Entfernung des $H_2$, ein klein wenig höher als die der ersten Reihe.

Tabelle 1.

| Milliampere | $\mathfrak{N}$-Werte, wenn $H_\beta$ gerade noch erkennbar | $\mathfrak{N}$-Werte, wenn $H_\beta$ verschwunden |
|---|---|---|
| $\lambda = 6402$ $(s_5 - p_9)$, 2 mm Neon. | | |
| 1 | — | $3{,}48 \cdot 10^{11}$ |
| 2 | $4{,}51 \cdot 10^{11}$ | — |
| 10 | 7,45 | 7,68 |
| 20 | 8,12 | — |
| 25 | — | 8,39 |
| 30 | 8,37 | — |
| 50 | 8,40 | 8,47 |
| $\lambda = 6506$ $(s_4 - p_9)$, 2 mm Neon. | | |
| 5 | $1{,}37 \cdot 10^{11}$ | $1{,}41 \cdot 10^{11}$ |
| 10 | 2,16 | 2,27 |
| 20 | 2,76 | — |
| 25 | — | 3,24 |
| 30 | 3,26 | — |
| 50 | 3,41 | 3,47 |

Zwischen den Messungen der ersten und zweiten Reihe liegt ein Zeitraum von über einem Jahr, in dem die Anordnung gänzlich neu aufgebaut wurde. Die Übereinstimmung der beiden Meßreihen zeigt daher zugleich die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse.

---

* Der Firma Linde sei auch an dieser Stelle unser aufrichtiger Dank für ihr großes Entgegenkommen ausgesprochen.

** Vgl. G. Gehlhoff, Verh. d. D. Phys. Ges. **13**, 271, 1911.

4. Abhängigkeit der $\mathfrak{N}$-Werte vom Strom (Sättigungskurven, Tabellen). Zum Verständnis des Folgenden sei kurz an das Neon-Termschema erinnert.

Die tiefsten angeregten Zustände des Ne sind die vier nach **Paschen** mit $s_5$, $s_4$, $s_3$, $s_2$ bezeichneten Terme (in der neuen Bezeichnungsweise $^3P_2$, $^3P_1$, $^3P_0$, $^1P_1$), von denen nur $s_4$ und $s_2$ mit dem Normalzustand $p_0$ ($^1S_0$) unter Emission der beiden im äußersten Ultraviolett gelegenen Resonanzlinien $\lambda = 743{,}5$ Å.-E. $p_0 - s_4$ und $\lambda = 735{,}7$ Å.-E. $p_0 - s_2$ kombinieren*, während der energieärmste $s_5$ und der mittlere $s_3$ metastabil sind. Die Triplett-$P$-Terme liegen so dicht beieinander, daß ihre Energiedifferenz [$E(s_5) - E(s_4) = 0{,}0515$ Volt, $E(s_4) - E(s_3) = 0{,}044$ Volt] von der Größe der mittleren kinetischen Energie bei Zimmertemperatur ist (0,038 Volt)**. Dazu hat der $s_4$-Zustand vor $s_3$ noch insofern eine Sonderstellung, als der Übergang $s_4 - p_0$ als Interkombination zwischen Triplett- und Singulett-System eine im Vergleich zu $s_2 - p_0$ vermutlich kleine Übergangswahrscheinlichkeit besitzt, so daß die mittlere Lebensdauer von $s_4$, wenn sie auch nicht mit der der beiden benachbarten metastabilen Terme vergleichbar ist, doch vermutlich wesentlich größer sein wird als die Lebensdauer von $s_2$***. Diese vier $s$-Terme sind nun wieder Ausgangszustände einer großen Zahl von Absorptionslinien, die zu 10 ganz dicht beieinander liegenden $p$-Niveaus führen. (Die Scheidung dieser $p$-Terme in Triplett- und Singulett-Terme ist nach **Hund****** nicht mehr eindeutig.) Unter diesen Linien, auf die sich die vorliegende Untersuchung erstreckt, ist der Übergang $s_5 - p_9$ ($\lambda = 6402$) insofern ausgezeichnet, als der $p_9$-Term mit keinem der anderen $s$-Terme kombiniert. $\lambda = 6402$ ist also eine Resonanzlinie des angeregten Neons.

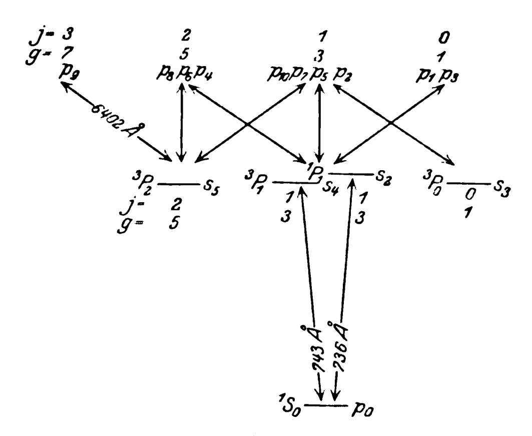



Fig. 4. Neonschema.

Die erste Frage ist die Abhängigkeit der a. D. von der Stromstärke. Schon bei Bruchteilen eines Milliampere (mA) Stromdichte im Entladungsrohr treten an einigen von $s_5$ ausgehenden Linien, vor allem an

---

* G. Hertz, ZS. f. Phys. **32**, 933 1925.

** Die Energiedifferenz $E(s_5) - E(s_2)$ ist 0,228 Volt.

*** Die Dinge liegen hier ähnlich wie bei den Linien $^1S_0 - {}^1P_1$ und $^1S_0 - {}^3P_1$ des Hg und des Cd. Beim Hg ist das Verhältnis der Übergangswahrscheinlichkeiten dieser Linien etwa 50 : 1, beim Cd gar 500 : 1 (vgl. W. Kuhn, Danske Vidensk. Selskab. VII, S. 12, 1926, spez. S. 82).

**** Siehe F. Hund, Linienspektren und periodisches System der Elemente, S. 198.

$\lambda = 6402$, meßbare Effekte auf, die mit Stromanstieg stark wachsen, dann aber bald einen Sättigungswert erreichen (entsprechend etwa $\mathfrak{N} = 10^{12}$), den sie auch bei weiterer Stromsteigerung nicht mehr überschreiten. Wenn auch die $\mathfrak{N}$-Werte der einzelnen $s_5 - p_k$-Kombinationen sehr verschieden sind (das Verhältnis des größten Sättigungswertes zum kleinsten ist $\mathfrak{N}_{6402}/\mathfrak{N}_{5975} \sim {}^1/_{20}$), so bleiben sie doch mit wachsendem Strom innerhalb der Meßfehler einander proportional und zeigen daher auch die Sättigung beim gleichen Strom (vgl. Fig. 5, die den Stromanstieg in einigen charakteristischen Fällen an je 2 $s_5$- und $s_4$- und an einer $s_3$-Linie zeigt). Analoges Verhalten ergibt sich für die $s_3$-Linien

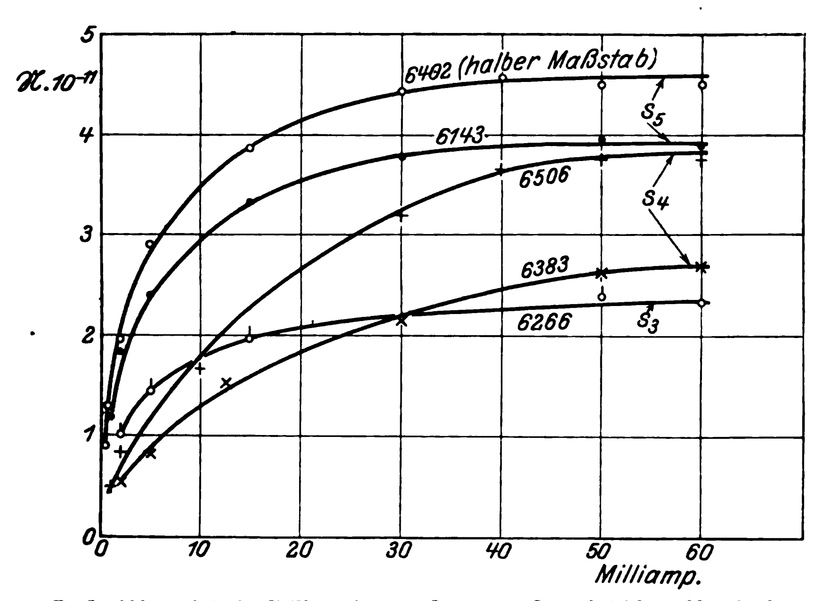



**Fig. 5.** Abhängigkeit der $\mathfrak{N}$-Werte der $s - p$-Linien vom Strom bei 1,3 mm Neondruck.

unter sich. Nur sind die $\mathfrak{N}$-Werte der von $s_3$ ausgehenden Absorptionsübergänge relativ kleiner, so daß ihr Anstieg weniger genau gemessen werden konnte.

Die Effekte der $s_4 - p_k$-Kombinationen beginnen erst bei höherem Strom meßbar zu werden, steigen langsamer an, sättigen sich also später, übertreffen dann aber die meisten $s_3 - p_k$- und zum Teil auch die $s_5 - p_k$-Linien. Ihre Sättigung tritt wieder, soweit sie messend verfolgbar ist, gleichzeitig ein, so daß also die $\mathfrak{N}$-Werte aller $s_{3,\,4,\,5} - p_k$-Kombinationen von einer bestimmten Stromdichte an nicht mehr oder wenigstens nur unbedeutend wachsen, soweit wir auch bisher die Stromstärke steigern

konnten. Zum Beispiel tritt bei 1,3 mm Neon die Sättigung der von $s_5$ ausgehenden Linien bei 30 bis 40 mA, der von $s_4$ bei etwa 50 bis 60 mA ein, und diese Werte wachsen bei Erhöhung des Stromes auf 120 mA noch nicht um 10%. Höhere Ströme konnten vorläufig nicht verwendet werden; übrigens wird bei 100 mA, wenigstens wenn der Druck 4 mm übersteigt, die Linienbreite zum Teil bereits so groß, daß sie die Haken verdeckt und die Messung der a. D. erheblich stört. Der Stromanstieg der von uns genauer untersuchten $s_{5,4,3} - p_k$-Linien bei 1,3 mm und bei 3,5 mm Neondruck ist in den Tabellen 2 und 3 zusammengestellt.

Über die $s_2 - p_k$-Linien kann bisher nur folgendes ausgesagt werden: Die Effekte werden erst bei 30 bis 40 mA wahrnehmbar und bleiben bei den höchst benutzten Stromstärken noch so klein, daß sie wegen der großen Linienbreite schlecht zu messen sind. Zum Beispiel ergab die Linie 6678 $s_2 - p_4$ erst bei 120 mA einen $\mathfrak{N}$-Wert von etwa $1{,}8 \cdot 10^{11}$ (etwa $^1/_5$ von $\mathfrak{N}_{max}$ von 6402). Im folgenden lassen wir die $s_2 - p_k$-Linien vorläufig außer Betracht.

5. **Theoretische Deutung der Stromabhängigkeit.** Das auffallendste Ergebnis ist die „Sättigung" der $\mathfrak{N}$-Werte mit steigendem Strom. Da die Zahl der Elektronenstöße, also auch die der Anregungen,

Tabelle 2.

Stromanstieg der $\mathfrak{N}$-Werte von $s_{5,4,3} - p_k$ bei einem Druck von 1,3 mm Neon.

| $\lambda_0$ | Serienbezeichnung | | $\mathfrak{N} \cdot 10^{-11}$ bei einem Strom von | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | alt | neu | 0,5 | 0,8 | 1 | 2 | 5 | 10 | 15 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 mA |
| 7032 | $s_5 - p_{10}$ | $^3P_2 - ^3S_1$ | — | — | — | — | 1,83 | 2,17 | 2,26 | 2,64 | 2,71 | 2,75 | 2,84 | — |
| 6402 | $s_5 - p_9$ | $^3P_2 - ^3D_3$ | 1,78 | 2,24 | 2.58 | 3,89 | 5,80 | — | 7,66 | — | 8,86 | 9,14 | 9,08 | 9,0… |
| 6334 | $s_5 - p_8$ | $^3P_2 - ^1D_2$ | — | — | — | 1,27 | 1,76 | — | 2,21 | — | 2,46 | 2,57 | 2,50 | 2,5… |
| 6217 | $s_5 - p_7$ | $^3P_2 - ^3D_1$ | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 0,9… |
| 6143 | $s_5 - p_6$ | $^3P_2 - ^3D_2$ | — | — | 1,21 | 1,82 | 2.38 | — | 3,32 | — | 3,77 | — | 3,95 | 3,8… |
| 5975 | $s_5 - p_5$ | $^3P_2 - ^1P_1$ | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | ~0,5 |
| 5945 | $s_5 - p_4$ | $^3P_2 - ^3P_2$ | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 1,8… |
| 5882 | $s_5 - p_2$ | $^3P_2 - ^3P_1$ | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 1,2… |
| 7245 | $s_4 - p_{10}$ | $^3P_1 - ^3S_1$ | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 1,55 | — |
| 6506 | $s_4 - p_8$ | $^3P_1 - ^1D_2$ | — | — | ~0,5 | 0,84 | 1,29 | 1,65 | 2,19 | 2,72 | 3,18 | 3,64 | 3,76 | 3,71 |
| 6383 | $s_4 - p_7$ | $^3P_1 - ^3D_1$ | — | — | $\leqq$0,6 | <0,62 | 0,82 | — | 1,52 | — | 2,14 | — | 2,63 | 2,6… |
| 6304 | $s_4 - p_6$ | $^3P_1 - ^3D_2$ | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 1,0 |
| 6096 | $s_4 - p_4$ | $^3P_1 - ^3P_2$ | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 2,31 |
| 6074 | $s_4 - p_3$ | $^3P_1 - ^3P_0$ | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 1,41 |
| 6030 | $s_4 - p_2$ | $^3P_1 - ^3P_1$ | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | ~0,6 |
| 6532 | $s_3 - p_7$ | $^3P_0 - ^3D_1$ | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 1,3… |
| 6266 | $s_3 - p_5$ | $^3P_0 - ^1P_1$ | — | — | — | 1,0 | 1.44 | — | 1,96 | — | 2,12 | — | 2,43 | 2,31 |
| 6163 | $s_3 - p_2$ | $^3P_0 - ^3P_1$ | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 1,37 |

Tabelle 3.

Stromanstieg der $\mathfrak{N}$-Werte von $s_{5,4,3} - p_k$ bei einem Druck von 3,5 mm Neon.

| $\lambda_0$ | Serienbezeichnung | | $\mathfrak{N} \cdot 10^{-11}$ bei einem Strom von | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | alt | neu | 1 | 2 | 4 | 8 | 15 | 30 | 60 mA |
| 6402 | $s_5 - p_9$ | $^3P_2 - {}^3D_3$ | 4,90 | 5,29 | 5,88 | 6,61 | 7,10 | 7,26 | 7,24 |
| 6334 | $s_5 - p_8$ | $^3P_2 - {}^1D_2$ | — | 1,2 | 1,61 | 1,88 | 2,10 | 2,12 | 2,20 |
| 6217 | $s_5 - p_7$ | $^3P_2 - {}^3D_1$ | — | — | — | — | — | — | 0,9 |
| 6143 | $s_5 - p_6$ | $^3P_2 - {}^3D_2$ | 2,03 | 2,28 | 2,67 | 2,81 | 3,10 | 3,25 | 3,27 |
| 5975 | $s_5 - p_5$ | $^3P_2 - {}^1P_1$ | — | — | — | — | — | — | ~ 0,5 |
| 5945 | $s_5 - p_4$ | $^3P_2 - {}^3P_2$ | — | — | — | — | — | — | 1,59 |
| 5882 | $s_5 - p_2$ | $^3P_2 - {}^3P_1$ | — | — | — | — | — | — | 1,09 |
| 6506 | $s_4 - p_8$ | $^3P_1 - {}^1D_2$ | — | — | 1,0 | 1,70 | 2,65 | 3,35 | 3,38 |
| 6383 | $s_4 - p_7$ | $^3P_1 - {}^3D_1$ | — | — | — | 0,9 | 1,77 | 2,35 | 2,45 |
| 6304 | $s_4 - p_6$ | $^3P_1 - {}^3D_2$ | — | — | — | — | — | — | 0,9 |
| 6096 | $s_4 - p_4$ | $^3P_1 - {}^3P_2$ | — | — | — | — | — | — | 2,15 |
| 6074 | $s_4 - p_3$ | $^3P_1 - {}^3P_0$ | — | — | — | — | — | — | 1,40 |
| 6030 | $s_4 - p_2$ | $^3P_1 - {}^3P_1$ | — | — | — | — | — | — | ~ 0,6 |
| 6532 | $s_3 - p_7$ | $^3P_0 - {}^3D_1$ | — | — | — | — | — | — | 1,36 |
| 6266 | $s_3 - p_5$ | $^3P_0 - {}^1P_1$ | — | — | — | — | — | — | 2,15 |
| 6163 | $s_3 - p_2$ | $^3P_0 - {}^3P_1$ | — | — | — | — | — | — | 1,32 |

mit dem Strom wächst, könnte man von vornherein vielleicht ein dauerndes Steigen der a. D. mit dem Strom erwarten. Es ist aber zu bedenken, daß zugleich auch vernichtende Elektronenstöße stattfinden, die die angeregten metastabilen $s$-Atome teils in den Normalzustand zurückbefördern, teils, und vielleicht hauptsächlich, in spontan zerfallende Zustände überführen. Wie im folgenden näher dargelegt, kommt unserer Meinung nach die Sättigung dadurch zustande, daß die Erzeugung und die Vernichtung angeregter $s$-Atome durch Elektronenstoß in gleicher Weise vom Strom abhängen. Bei dieser Überlegung ist das für die Größe der a. D., d. h. für die $\mathfrak{N}$-Werte gefundene Ergebnis implizite auf die Zahl $N_j$ der angeregten Atome (im unteren Zustand $j$) übertragen. Dies ist nach den Darlegungen in Teil I der U. a. D., Ziffer 5, nur erlaubt, wenn 1. sich die $A_{kj}$-Werte mit dem Strom nicht ändern — in der Tat sind jedenfalls die Verhältnisse der $A$-Werte verschiedener Linien unabhängig vom Strom (vgl. den folgenden Teil III der U. a. D., Ziffer 1); und wenn 2. der Korrektionsfaktor der negativen Dispersion $(1 - N_k/N_j \cdot g_j/g_k)$ gleich 1 gesetzt werden kann. Anderenfalls könnten mit steigendem Strom die $N_k$-Werte der Atome (Zahl im oberen Zustand) rascher als die $N_j$-Werte wachsen und dadurch die a. D., d. h. die $\mathfrak{N}$-Werte herabdrücken und eventuell die Sättigung vortäuschen (vgl. auch Ziffer 7 der U. a. D. I, wo gerade die Verwertung dieser Erscheinung zum Nachweis der negativen Dispersion vorgeschlagen wurde). Unter den hier benutzten Stromverhältnissen sind

konnten. Zum Beispiel tritt bei 1,3 mm Neon die Sättigung der von $s_5$ ausgehenden Linien bei 30 bis 40 mA, der von $s_4$ bei etwa 50 bis 60 mA ein, und diese Werte wachsen bei Erhöhung des Stromes auf 120 mA noch nicht um 10 %. Höhere Ströme konnten vorläufig nicht verwendet werden; übrigens wird bei 100 mA, wenigstens wenn der Druck 4 mm übersteigt, die Linienbreite zum Teil bereits so groß, daß sie die Haken verdeckt und die Messung der a. D. erheblich stört. Der Stromanstieg der von uns genauer untersuchten $s_{5,4,3} - p_k$-Linien bei 1,3 mm und bei 3,5 mm Neondruck ist in den Tabellen 2 und 3 zusammengestellt.

Über die $s_2 - p_k$-Linien kann bisher nur folgendes ausgesagt werden: Die Effekte werden erst bei 30 bis 40 mA wahrnehmbar und bleiben bei den höchst benutzten Stromstärken noch so klein, daß sie wegen der großen Linienbreite schlecht zu messen sind. Zum Beispiel ergab die Linie 6678 $s_2 - p_4$ erst bei 120 mA einen $\mathfrak{N}$-Wert von etwa $1{,}8 \cdot 10^{11}$ (etwa $^1/_5$ von $\mathfrak{N}_{max}$ von 6402). Im folgenden lassen wir die $s_2 - p_k$-Linien vorläufig außer Betracht.

5. **Theoretische Deutung der Stromabhängigkeit.** Das auffallendste Ergebnis ist die „Sättigung" der $\mathfrak{N}$-Werte mit steigendem Strom. Da die Zahl der Elektronenstöße, also auch die der Anregungen,

Tabelle 2.

Stromanstieg der $\mathfrak{N}$-Werte von $s_{5,4,3} - p_k$ bei einem Druck von 1,3 mm Neon.

| $\lambda_0$ | Serienbezeichnung | | $\mathfrak{N} \cdot 10^{-11}$ bei einem Strom von | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | alt | neu | 0,5 | 0,8 | 1 | 2 | 5 | 10 | 15 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 mA |
| 7032 | $s_5 - p_{10}$ | $^3P_2 - ^3S_1$ | — | — | — | — | 1,83 | 2,17 | 2,26 | 2,64 | 2,71 | 2,75 | 2,84 | — |
| 6402 | $s_5 - p_9$ | $^3P_2 - ^3D_3$ | 1,78 | 2,24 | 2,58 | 3,89 | 5,80 | — | 7,66 | — | 8,86 | 9,14 | 9,08 | 9,0[illegible] |
| 6334 | $s_5 - p_8$ | $^3P_2 - ^1D_2$ | — | — | — | 1,27 | 1,76 | — | 2,21 | — | 2,46 | 2,57 | 2,50 | 2,5[illegible] |
| 6217 | $s_5 - p_7$ | $^3P_2 - ^3D_1$ | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 0,93 |
| 6143 | $s_5 - p_6$ | $^3P_2 - ^3D_2$ | — | — | 1,21 | 1,82 | 2,38 | — | 3,32 | — | 3,77 | — | 3,95 | 3,8[illegible] |
| 5975 | $s_5 - p_5$ | $^3P_2 - ^1P_1$ | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | $\sim$0,5 |
| 5945 | $s_5 - p_4$ | $^3P_2 - ^3P_2$ | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 1,8[illegible] |
| 5882 | $s_5 - p_2$ | $^3P_2 - ^3P_1$ | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 1,2[illegible] |
| 7245 | $s_4 - p_{10}$ | $^3P_1 - ^3S_1$ | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 1,55 | — |
| 6506 | $s_4 - p_8$ | $^3P_1 - ^1D_2$ | — | — | $\sim$0,5 | 0,84 | 1,29 | 1,65 | 2,19 | 2,72 | 3,18 | 3,64 | 3,76 | 3,71 |
| 6383 | $s_4 - p_7$ | $^3P_1 - ^3D_1$ | — | — | $\ll$0,6 | $<$0,62 | 0,82 | — | 1,52 | — | 2,14 | — | 2,63 | 2,6[illegible] |
| 6304 | $s_4 - p_6$ | $^3P_1 - ^3D_2$ | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 1,0 |
| 6096 | $s_4 - p_4$ | $^3P_1 - ^3P_2$ | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 2,3[illegible] |
| 6074 | $s_4 - p_3$ | $^3P_1 - ^3P_0$ | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 1,4[illegible] |
| 6030 | $s_4 - p_2$ | $^3P_1 - ^3P_1$ | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | $\sim$0,6 |
| 6532 | $s_3 - p_7$ | $^3P_0 - ^3D_1$ | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 1,3[illegible] |
| 6266 | $s_3 - p_5$ | $^3P_0 - ^1P_1$ | — | — | — | 1,0 | 1,44 | — | 1,96 | — | 2,12 | — | 2,1[illegible] | 2,31 |
| 6163 | $s_3 - p_2$ | $^3P_0 - ^3P_1$ | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | | |



Tabelle 3.

Stromanstieg der $\mathfrak{N}$-Werte von $s_{5,4,3} - p_k$ bei einem Druck von 3,5 mm Neon.

| $\lambda_0$ | Serienbezeichnung | | $\mathfrak{N} \cdot 10^{-11}$ bei einem Strom von | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | alt | neu | 1 | 2 | 4 | 8 | 15 | 30 | 60 mA |
| 6402 | $s_5 - p_9$ | $^3P_2 - {^3D_3}$ | 4,90 | 5,29 | 5,88 | 6,61 | 7,10 | 7,26 | 7,24 |
| 6334 | $s_5 - p_8$ | $^3P_2 - {^1D_2}$ | — | 1,2 | 1,61 | 1,88 | 2,10 | 2,12 | 2,20 |
| 6217 | $s_5 - p_7$ | $^3P_2 - {^3D_1}$ | — | — | — | — | — | — | 0,9 |
| 6143 | $s_5 - p_6$ | $^3P_2 - {^3D_2}$ | 2,03 | 2,28 | 2,67 | 2,81 | 3,10 | 3,25 | 3,27 |
| 5975 | $s_5 - p_5$ | $^3P_2 - {^1P_1}$ | — | — | — | — | — | — | ~ 0,5 |
| 5945 | $s_5 - p_4$ | $^3P_2 - {^3P_2}$ | — | — | — | — | — | — | 1,59 |
| 5882 | $s_5 - p_2$ | $^3P_2 - {^3P_1}$ | — | — | — | — | — | — | 1,09 |
| 6506 | $s_4 - p_8$ | $^3P_1 - {^1D_2}$ | — | — | 1,0 | 1,70 | 2,65 | 3,35 | 3,38 |
| 6383 | $s_4 - p_7$ | $^3P_1 - {^3D_1}$ | — | — | — | 0,9 | 1,77 | 2,35 | 2,45 |
| 6304 | $s_4 - p_6$ | $^3P_1 - {^3D_2}$ | — | — | — | — | — | — | 0,9 |
| 6096 | $s_4 - p_4$ | $^3P_1 - {^3P_2}$ | — | — | — | — | — | — | 2,15 |
| 6074 | $s_4 - p_3$ | $^3P_1 - {^3P_0}$ | — | — | — | — | — | — | 1,40 |
| 6030 | $s_4 - p_2$ | $^3P_1 - {^3P_1}$ | — | — | — | — | — | — | ~ 0,6 |
| 6532 | $s_3 - p_7$ | $^3P_0 - {^3D_1}$ | — | — | — | — | — | — | 1,36 |
| 6266 | $s_3 - p_5$ | $^3P_0 - {^1P_1}$ | — | — | — | — | — | — | 2,15 |
| 6163 | $s_3 - p_2$ | $^3P_0 - {^3P_1}$ | — | — | — | — | — | — | 1,32 |

mit dem Strom wächst, könnte man von vornherein vielleicht ein dauerndes Steigen der a. D. mit dem Strom erwarten. Es ist aber zu bedenken, daß zugleich auch vernichtende Elektronenstöße stattfinden, die die angeregten metastabilen *s*-Atome teils in den Normalzustand zurückbefördern, teils, und vielleicht hauptsächlich, in spontan zerfallende Zustände überführen. Wie im folgenden näher dargelegt, kommt unserer Meinung nach die Sättigung dadurch zustande, daß die Erzeugung und die Vernichtung angeregter *s*-Atome durch Elektronenstoß in gleicher Weise vom Strom abhängen. Bei dieser Überlegung ist das für die Größe der a. D., d. h. für die $\mathfrak{N}$-Werte gefundene Ergebnis implizite auf die Zahl $N_j$ der angeregten Atome (im unteren Zustand $j$) übertragen. Dies ist nach den Darlegungen in Teil I der U. a. D., Ziffer 5, nur erlaubt, wenn 1. sich die $A_{kj}$-Werte mit dem Strom nicht ändern — in der Tat sind jedenfalls die Verhältnisse der $A$-Werte verschiedener Linien unabhängig vom Strom (vgl. den folgenden Teil III der U. a. D., Ziffer 1); und wenn 2. der Kor-

setzt
/erte
:hsen
l die
› die
rsion
sind

jedoch die $N_k$-Werte der Linien $s_j - p_k$ sicherlich sehr klein. Wir haben dafür zwei Belege: erstens ist die a. D. an den z. B. von $p_9$ nach $d_i$ gehenden, bei 8300 Å.-E. liegenden Linien bei 100 mA noch gar nicht erkennbar, sondern erst oberhalb 300 mA*. Zweitens kann man aus der (in Ziffer 2 erwähnten) „Umkehr" der $s_j - p_k$-Linien mit der Bogenlampe nach der von Hedwig Kohn entwickelten Methode** berechnen, daß bei 50 mA, wo die Umkehr noch gerade zu erkennen war, und bei einer „Umkehrtemperatur" von selbst 4000° das Verhältnis $N_k/N_j \cdot g_j/g_k$ kleiner als 0,01 ist.

Hiernach ist also $N_j$ direkt proportional $\mathfrak{N}$, und der Anstieg der $N_j$-Werte mit dem Strom ist derselbe wie der für die $\mathfrak{N}$-Werte gefundene.

Dann ergeben unsere Veruche (vgl. Fig. 5), daß die Atomzahlen $N_j$ in den drei tiefsten $s$-Zuständen nur bei kleinsten Stromdichten diesen annähernd proportional anwachsen; mit wachsendem Strom jedoch steigen die $N_j$-Werte immer langsamer an, um einem Grenzwert zuzustreben, der bei Stromstärken von 50 bis 60 mA bereits annähernd erreicht wird. Die Tatsache, daß schon bei ganz schwacher Erregung genügend viele Atome in den betreffenden $s$-Zuständen sind, erklärt sich nach Meissner aus der Metastabilität der $s_3$- und $s_5$-Niveaus***. Diese Zustände sind in ihrer Lebensdauer praktisch nur durch vernichtende Stöße, die sie direkt oder indirekt über die benachbarten instabilen $s_4$- und $s_2$-Zustände in den Normalzustand befördern, und durch Absorptionsübergänge nach den $p$-Niveaus begrenzt. Da außerdem diese metastabilen Zustände des Neons gegen Stöße mit Elektronen oder Atomen derselben Art nicht sehr empfindlich sind, reichern sie sich schon bei kleiner Stromstärke (bei der wegen der Kleinheit der Strahlungsdichte der rotgelben $s - p$-Linien auch die Zahl der Absorptionsübergänge nach den $p$-Niveaus noch klein ist) genügend an. Mit zunehmendem Strom wächst die Zahl der Neubildungen, und zwar teils dadurch, daß die $s$-Zustände direkt aus dem Grundzustand durch Elektronenstöße erzeugt werden, teils durch Nachfüllen von oben infolge Zerfalls angeregter höherer Zustände (im wesentlichen der $p$-Niveaus), deren Zahl ebenfalls mit wachsendem Strom wachsen muß. Zugleich

---

* Solche Versuche sind mit einer besonderen Anordnung für starke Ströme, die in einer späteren Mitteilung beschrieben werden wird, ausgeführt, wobei zum Photographieren Neocyaninplatten verwendet wurden.

** Phys. ZS. **29**, 49, 1928 (vorgetragen auf dem Gautag am 13. Juni 1927 in Breslau). Wenn $T$ die schwarze Temperatur der umkehrenden Lichtquelle am Ort der weder hell noch dunkel erscheinenden Spektrallinie, so ist nach H. Kohn

$$e^{-\frac{h\nu}{kT}} = \frac{N_k}{N_j} \cdot \frac{g_j}{g_k}.$$

*** K. W. Meissner, a. a. O.

wächst aber auch die Vernichtung durch Elektronenstöße und durch Absorption, und mit steigender Stromdichte überwiegt die vernichtende Wirkung des Stromes allmählich alle anderen Faktoren (nämlich Vernichtung durch Atomstöße, und bei nicht metastabilen Atomen durch spontane Emission). So kommt es schließlich zur Sättigung, bei der pro Sekunde durch den Strom allein ebenso viele Atome in den $s$-Zuständen geschaffen wie vernichtet werden.

Formelmäßig kann man die Verhältnisse für einen metastabilen $s$-Zustand etwa so darstellen, daß man folgende Ansätze macht: Zahl der durch Elektronenstoß direkt oder indirekt über die $p$-Zustände gebildeten $s$-Atome: $\varphi(J)$. Zahl der durch Elektronenstoß oder durch Reabsorption vernichteten $s$-Atome: $N_s \,.\, \psi(J)$. Zahl der durch Atomstöße, durch Wandstöße oder durch die wenn auch sehr seltenen spontanen Übergänge vernichteten $s$-Atome: $N_s \,.\, c$. Dabei ist $J$ die Stromstärke, $N_s$ die Zahl der Atome im Zustande $s$, $c$ eine stromunabhängige Konstante.

Da sich bei jedem Strom ein stationärer Gleichgewichtszustand einstellt, bei dem die Zahl der im ganzen pro Sekunde gebildeten gleich der Zahl der im ganzen pro Sekunde vernichteten Atome eines Zustandes ist, folgt

$$N_s = \frac{\varphi(J)}{\psi(J) + c}.$$

Da die Funktionen $\varphi$ und $\psi$ für den Strom 0 verschwinden, kann man versuchsweise als erste Annäherung

$$\varphi(J) = a\,.\,J \quad \text{und} \quad \psi(J) = b\,.\,J$$

($a$ und $b$ stromunabhängig) setzen, so daß

$$N_s = \frac{a\,J}{b\,J + c}$$

wird und

$$\mathfrak{N} = f_s\,N_s = \frac{f_s\,a\,J}{b\,J + c} = \frac{\alpha\,J}{\beta\,J + 1},$$

wobei $\alpha = \frac{f_s\,a}{c}$ und $\beta = \frac{b}{c}$ gesetzt ist. Diese Formel gibt bereits annähernd den beobachteten Verlauf der Stromanstiegkurven der $\mathfrak{N}$-Werte wieder. In der Tat, die Formel stellt eine Hyperbel dar, die, vom Werte Null beim Strom Null ansteigend, sich asymptotisch für große $J$ (wenn $b\,J \gg c$, d. h. wenn die Atom- und Wandstöße gegenüber den Stromzerstörungen zu vernachlässigen sind) einem konstanten Wert $(a/b)$ nähert. Sogar quantitativ beschreibt sie, wenigstens für die $s_5$-Zustände, den Anstieg der $\mathfrak{N}$-Werte recht gut. Allerdings ist eine exakte

dem Wellenlängenabstand der Haken einer Linie die für die Stärke der a. D. maßgebende Zahl $\mathfrak{N}$ (s. U. a. D. I, Ziffer 2) nach der Formel:

$$\mathfrak{N} = \frac{4\pi m c^2}{e^2} \, \frac{K}{4d} \, \frac{(\lambda' - \lambda'')^2}{\lambda_0^3}.$$

Dabei bedeuten $e$ Ladung, $m$ Masse des Elektrons, $c$ Lichtgeschwindigkeit, $\lambda_0$ Wellenlänge der Mitte der untersuchten Linie, $\lambda' - \lambda''$ Abstand der

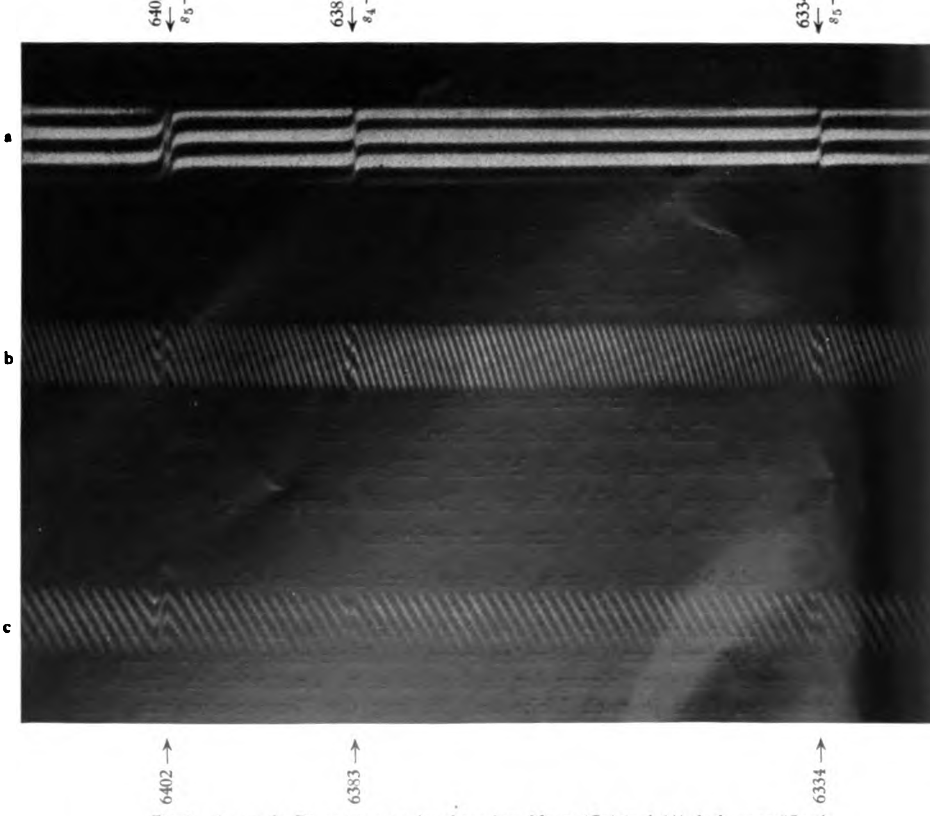



Fig. 2. Anomale Dispersion an leuchtendem Neon (Original $1\frac{1}{2}$ fach vergrößert).
a Methode der horizontalen Interferenzstreifen, die unmittelbar den Dispersionsverlauf anzeigen; b und c Hakenmethode; der Wellenlängenabstand der Hakenspitzen beiderseits einer Linie ist ein quantitatives Maß der Dispersion.

Haken voneinander und $d$ Länge der leuchtenden Schicht, die bei den vorliegenden Versuchen stets 40 cm betrug. $K$ ist eine von der Dicke und dem Brechungsexponenten der Kompensatorplatte abhängige Funktion der Wellenlänge und wird experimentell so bestimmt: man wählt je nach

Abstand und Breite der Streifen $m$ Streifen in der Nachbarschaft der Linie aus, mißt den Wellenlängenabstand $\Delta\lambda$ des ersten zum $m$-ten Streifen und berechnet $K = \frac{m\lambda}{\Delta\lambda}$.

Man hat also, um die Größe der a. D. einer Linie zu messen, lediglich den Abstand der so erzeugten Haken in Å.-E. und die Größe $K$ zu bestimmen*. Zur genauen Vermessung der Haken erwies es sich als zweckmäßig, an Stelle des durchgehenden vertikalen Fadenpaares im Okular des benutzten Zeissschen Kompensators einen auf $^1/_2$ bis 1 mm unterbrochenen vertikalen Faden zu benutzen. So konnte einmal (siehe Fig. 3) mit dem Ende des oberen Fadenstückes auf die nach oben gehende Spitze des linken Hakens und durch senkrecht zur Schubrichtung der Meßschraube erfolgte Verschiebung des Plattenschlittens mit dem Ende des unteren Fadenstückes auf die nach unten zeigende Spitze des rechten Hakens sehr genau eingestellt werden. Auf diese Weise ließen sich noch Effekte auf 10 bis 15% messen, die einer Verschiebung der horizontalen Interferenzstreifen von 0,2 Streifenbreiten im Abstand von 0,3 Å.-E. von der Linienmitte entsprechen. Das bedeutet im untersuchten rotgelben Teil des Spektrums eine Änderung des Brechungsquotienten von $3{,}6 \cdot 10^{-7}$ und entspricht einem $\mathfrak{N}$-Wert von $\sim 2 \cdot 10^{11}$; die kleinsten Werte, die Roschdestwensky an den Absorptionslinien unangeregter Alkalidämpfe gemessen hat, sind etwa 10mal so groß**.

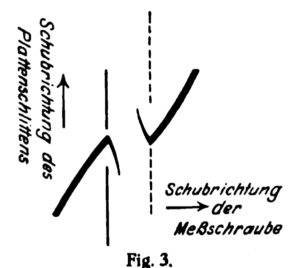


Fig. 3.

Der mittlere Beobachtungsfehler von $\mathfrak{N}$ bei einer Aufnahme ist etwa 7% bei den größten und 15% bei den kleinsten Effekten.

3. Kontrollversuche. (Unabhängigkeit der $\mathfrak{N}$-Werte von der Auflösung usw., Einfluß von Verunreinigungen, besonders von Spuren Wasserstoff. Reproduzierbarkeit der Ergebnisse.) Zur Feststellung der systematischen Fehler wurden Kontrollversuche ausgeführt. Aufnahmen mit Kompensatorplatten von 4, 6, 10 mm

* Zur Bestimmung der Dispersion dienten die schwach erregten scharfen Neonlinien eines Vergleichsspektrums, das zugleich oberhalb und unterhalb des auszumessenden kontinuierlichen Spektrums erzeugt wurde.

** In einer kürzlich erschienenen wichtigen Untersuchung über die a. D. an den ersten zwei Hauptserienlinien des $K$ betonen die Herren W. Prokofiev und G. Gamow (ZS. f. Phys. **44**, 887, 1927), daß innerhalb eines Abstandes von 0,5 Å.-E. von der Linienmitte die Dispersionsformel ihre Gültigkeit verliere. Diese Grenze ist wohl jedenfalls von der Größe der a. D. abhängig, und der angegebene Wert (0,5 Å.-E.) kann wohl nur für die untersuchten Verhältnisse gelten; bei unseren wesentlich kleineren $\mathfrak{N}$-Werten liegt die entsprechende Grenze, wenn sie reell ist, jedenfalls auch bei wesentlich kleineren Abständen von der Linienmitte. Es scheint aber nicht ausgeschlossen, daß die von den Verfassern gefundene Abweichung durch nicht ausreichende Auflösung des benutzten Spektrographen hervorgerufen ist (vgl. unsere Versuche in Ziffer 3 über den Einfluß der Auflösung sowie die Untersuchung von H. Senftleben über einen ähnlichen Effekt bei der Magnetorotation, Ann. d. Phys. **47**, 949; Dissert. Breslau, 1915).

Dicke ergaben innerhalb der Meßfehler die gleichen $\mathfrak{N}$-Werte. Die Haken erwiesen sich als symmetrisch zur Linienmitte. Abblenden des Gitters auf die halbe Zahl der Teilstriche und damit der Auflösungskraft auf die Hälfte änderte nur die Intensität der Erscheinung, nicht die Größe des Hakenabstandes, wenigstens bei den größeren Effekten. Bei Verringerung der im allgemeinen benutzten Spaltbreite von 0,03 mm auf die Hälfte blieben die größeren Effekte innerhalb der Meßfehler konstant. Bei den kleinsten Effekten konnte ein Abnehmen der $\mathfrak{N}$-Werte um etwa 10 % festgestellt werden. Daher muß bei den kleinsten $\mathfrak{N}$-Werten mit einer entsprechenden Unsicherheit gerechnet werden. Bei den größeren $\mathfrak{N}$-Werten ist aber die verwendete Auflösung ausreichend. Veränderung der Länge der leuchtenden Schicht war ohne Einfluß auf die erhaltenen $\mathfrak{N}$-Werte. Abschwächung der kontinuierlichen Lichtquelle auf $^1/_5$ bis $^1/_7$ vergrößerte die $\mathfrak{N}$-Werte bei hohem Strom nicht merklich. Bei kleinem Strom ist eine Vergrößerung von $\mathfrak{N}$ eben nachweisbar, die bei 6402 (bei 3 mA) $\sim$ 10 % beträgt. Dieser interessante Effekt beruht offenbar auf der Veränderung der Anregungsverhältnisse im Neonrohr infolge Absorption der einfallenden Strahlung*. Jedenfalls sind die bei stärkerem Strome gemessenen Werte von der verwendeten einfallenden Strahlung unabhängig.

Nach den Erfahrungen von Meissner** und Dorgelo*** beeinträchtigen geringe Beimischungen von $H_2$ die Absorption in den angeregten Zuständen stark (infolge Vernichtung der metastabilen Atome). Die Dispersion ist ebenfalls sehr empfindlich gegen Verunreinigungen. Wenn die Wasserstofflinien der Balmerserie in der Entladungsbahn deutlich sichtbar sind, ist die a. D. an den schwachen Neonlinien verschwunden! Unsere Hauptsorge galt deshalb einer möglichst vollständigen Reinheit des Neongases. Die Glaswände des Entladungsrohrs wurden bis dicht an die wassergekühlten Enden auf über 300° C einige Stunden erhitzt, die Elektroden (Eisenzylinder von 10 mm Durchmesser und 20 mm Länge) wurden sowohl mit Hochfrequenz durch übergeschobene Spulen nach der in der Technik üblichen Weise, als auch durch Ionenbombardement (starke Entladungen bei tiefen Drucken) auf starke Rotglut geheizt. Das verwendete Neongas, das uns die Firma Linde kostenlos zur Verfügung

---

* Der entsprechende Effekt wurde bei nichtleuchtendem Na-Dampf seinerzeit von Ladenburg-Minkowski gesucht, war aber dort nicht vorhanden.

** K. W. Meissner, a. a. O.

*** H. B. Dorgelo, a. a. O.

stellte*, enthielt nach ihrer Angabe nur $^1/_2$ bis 1 % Helium als Beimischung. Im Taschenspektroskop erschienen nach Reinigung über Kohle in flüssiger Luft ausschließlich die Neonlinien. Es ließ sich zwar im allgemeinen nicht vermeiden, daß bei großen Stromdichten die ersten Balmerlinien schwach zu sehen waren, die auch durch Reinigung in einer Kaliumentladung** nicht verschwanden, aber Kontrollversuche mit vollkommen wasserstoffreiem Neon zeigten, daß jene Spuren von $H_2$ einen kaum nachweisbaren Einfluß auf die a. D. und damit auf die Dichte der angeregten Neonatome hatten. Dazu wurden die Elektroden mehr als 12 Stunden mit Hochfrequenz und Ionenbombardement ausgeheizt und das Gas durch Entladung zwischen Elektroden aus vakuumdestilliertem Magnesium gereinigt, bis auch bei höchstem Strom keine Spur von Balmerlinien mehr sichtbar war. Die nun erhaltenen $\mathfrak{N}$-Werte stimmten mit den früheren innerhalb der Meßfehler überein (s. Tabelle 1), allerdings sind die Werte der zweiten Reihe, bei völliger Entfernung des $H_2$, ein klein wenig höher als die der ersten Reihe.

Tabelle 1.

| Milliampere | $\mathfrak{N}$-Werte, wenn $H_\beta$ gerade noch erkennbar | $\mathfrak{N}$-Werte, wenn $H_\beta$ verschwunden |
|---|---|---|
| $\lambda = 6402\ (s_5 - p_9)$, 2 mm Neon. | | |
| 1 | — | 3,48 . 10¹¹ |
| 2 | 4,51 . 10¹¹ | — |
| 10 | 7,45 | 7,68 |
| 20 | 8,12 | — |
| 25 | — | 8,39 |
| 30 | 8,37 | — |
| 50 | 8,40 | 8,47 |
| $\lambda = 6506\ (s_4 - p_9)$, 2 mm Neon. | | |
| 5 | 1,37 . 10¹¹ | 1,41 . 10¹¹ |
| 10 | 2,16 | 2,27 |
| 20 | 2,76 | — |
| 25 | — | 3,24 |
| 30 | 3,26 | — |
| 50 | 3,41 | 3,47 |

Zwischen den Messungen der ersten und zweiten Reihe liegt ein Zeitraum von über einem Jahr, in dem die Anordnung gänzlich neu aufgebaut wurde. Die Übereinstimmung der beiden Meßreihen zeigt daher zugleich die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse.

* Der Firma Linde sei auch an dieser Stelle unser aufrichtiger Dank für ihr großes Entgegenkommen ausgesprochen.

** Vgl. G. Gehlhoff, Verh. d. D. Phys. Ges. **13**, 271, 1911.

4. **Abhängigkeit der 𝔑-Werte vom Strom** (Sättigungskurven, Tabellen). Zum Verständnis des Folgenden sei kurz an das Neon-Termschema erinnert.

Die tiefsten angeregten Zustände des Ne sind die vier nach **Paschen** mit $s_5$, $s_4$, $s_3$, $s_2$ bezeichneten Terme (in der neuen Bezeichnungsweise $^3P_2$, $^3P_1$, $^3P_0$, $^1P_1$), von denen nur $s_4$ und $s_2$ mit dem Normalzustand $p_0$ ($^1S_0$) unter Emission der beiden im äußersten Ultraviolett gelegenen Resonanzlinien $\lambda = 743{,}5$ Å.-E. $p_0 - s_4$ und $\lambda = 735{,}7$ Å.-E. $p_0 - s_2$ kombinieren*, während der energieärmste $s_5$ und der mittlere $s_3$ metastabil sind. Die Triplett-$P$-Terme liegen so dicht beieinander, daß ihre Energiedifferenz $[E(s_5) - E(s_4) = 0{,}0515$ Volt, $E(s_4) - E(s_3) = 0{,}044$ Volt$]$ von der Größe der mittleren kinetischen Energie bei Zimmertemperatur ist (0,038 Volt)**. Dazu hat der $s_4$-Zustand vor $s_2$ noch insofern eine Sonderstellung, als der Übergang $s_4 - p_0$ als Interkombination zwischen Triplett- und Singulett-System eine im Vergleich zu $s_2 - p_0$ vermutlich kleine Übergangswahrscheinlichkeit besitzt, so daß die mittlere Lebensdauer von $s_4$, wenn sie auch nicht mit der der beiden benachbarten metastabilen Terme vergleichbar ist, doch vermutlich wesentlich größer sein wird als die Lebensdauer von $s_2$***. Diese vier $s$-Terme sind nun wieder Ausgangszustände einer großen Zahl von Absorptionslinien, die zu 10 ganz dicht beieinander liegenden $p$-Niveaus führen. (Die Scheidung dieser $p$-Terme in Triplett- und Singulett-Terme ist nach **Hund****** nicht mehr eindeutig.) Unter diesen Linien, auf die sich die vorliegende Untersuchung erstreckt, ist der Übergang $s_5 - p_9$ ($\lambda = 6402$) insofern ausgezeichnet, als der $p_9$-Term mit keinem der anderen $s$-Terme kombiniert. $\lambda = 6402$ ist also eine Resonanzlinie des angeregten Neons.

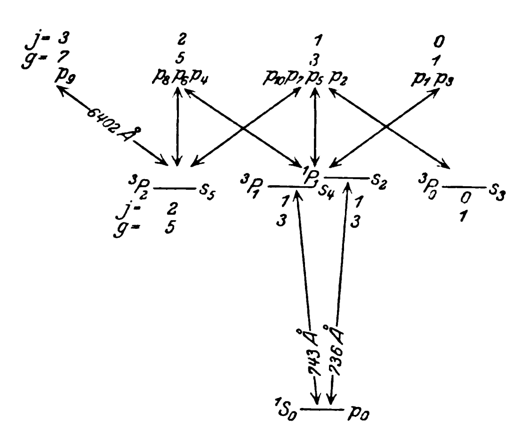



Fig. 4. Neonschema.

Die erste Frage ist die Abhängigkeit der a. D. von der Stromstärke. Schon bei Bruchteilen eines Milliampere (mA) Stromdichte im Entladungsrohr treten an einigen von $s_5$ ausgehenden Linien, vor allem an

---

* G. **Hertz**, ZS. f. Phys. **32**, 933 1925.

** Die Energiedifferenz $E(s_5) - E(s_2)$ ist 0,228 Volt.

*** Die Dinge liegen hier ähnlich wie bei den Linien $^1S_0 - {}^1P_1$ und $^1S_0 - {}^3P_1$ des Hg und des Cd. Beim Hg ist das Verhältnis der Übergangswahrscheinlichkeiten dieser Linien etwa 50 : 1, beim Cd gar 500 : 1 (vgl. W. **Kuhn**, Danske Vidensk. Selskab. VII, S. 12, 1926, spez. S. 82).

**** Siehe F. **Hund**, Linienspektren und periodisches System der Elemente, S. 198.

$\lambda = 6402$, meßbare Effekte auf, die mit Stromanstieg stark wachsen, dann aber bald einen Sättigungswert erreichen (entsprechend etwa $\mathfrak{N} = 10^{12}$), den sie auch bei weiterer Stromsteigerung nicht mehr überschreiten. Wenn auch die $\mathfrak{N}$-Werte der einzelnen $s_5 - p_k$-Kombinationen sehr verschieden sind (das Verhältnis des größten Sättigungswertes zum kleinsten ist $\mathfrak{N}_{6402}/\mathfrak{N}_{6975} \sim {}^1/_{20}$), so bleiben sie doch mit wachsendem Strom innerhalb der Meßfehler einander proportional und zeigen daher auch die Sättigung beim gleichen Strom (vgl. Fig. 5, die den Stromanstieg in einigen charakteristischen Fällen an je 2 $s_5$- und $s_4$- und an einer $s_3$-Linie zeigt). Analoges Verhalten ergibt sich für die $s_3$-Linien

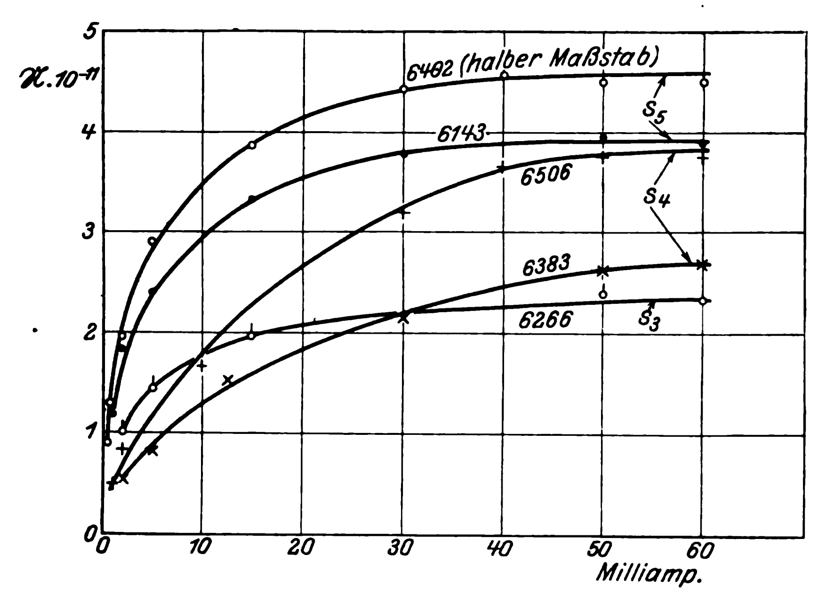



Fig. 5. Abhängigkeit der $\mathfrak{N}$-Werte der $s - p$-Linien vom Strom bei 1,3 mm Neondruck.

unter sich. Nur sind die $\mathfrak{N}$-Werte der von $s_3$ ausgehenden Absorptionsübergänge relativ kleiner, so daß ihr Anstieg weniger genau gemessen werden konnte.

Die Effekte der $s_4 - p_k$-Kombinationen beginnen erst bei höherem Strom meßbar zu werden, steigen langsamer an, sättigen sich also später, übertreffen dann aber die meisten $s_3 - p_k$- und zum Teil auch die $s_5 - p_k$-Linien. Ihre Sättigung tritt wieder, soweit sie messend verfolgbar ist, gleichzeitig ein, so daß also die $\mathfrak{N}$-Werte aller $s_{3,\,4,\,5} - p_k$-Kombinationen von einer bestimmten Stromdichte an nicht mehr oder wenigstens nur unbedeutend wachsen, soweit wir auch bisher die Stromstärke steigern

konnten. Zum Beispiel tritt bei 1,3 mm Neon die Sättigung der von $s_5$ ausgehenden Linien bei 30 bis 40 mA, der von $s_4$ bei etwa 50 bis 60 mA ein, und diese Werte wachsen bei Erhöhung des Stromes auf 120 mA noch nicht um 10 %. Höhere Ströme konnten vorläufig nicht verwendet werden; übrigens wird bei 100 mA, wenigstens wenn der Druck 4 mm übersteigt, die Linienbreite zum Teil bereits so groß, daß sie die Haken verdeckt und die Messung der a. D. erheblich stört. Der Stromanstieg der von uns genauer untersuchten $s_{5,\,4,\,3} - p_k$-Linien bei 1,3 mm und bei 3,5 mm Neondruck ist in den Tabellen 2 und 3 zusammengestellt.

Über die $s_2 - p_k$-Linien kann bisher nur folgendes ausgesagt werden: Die Effekte werden erst bei 30 bis 40 mA wahrnehmbar und bleiben bei den höchst benutzten Stromstärken noch so klein, daß sie wegen der großen Linienbreite schlecht zu messen sind. Zum Beispiel ergab die Linie 6678 $s_2 - p_4$ erst bei 120 mA einen $\mathfrak{N}$-Wert von etwa $1{,}8 \cdot 10^{11}$ (etwa $^1/_5$ von $\mathfrak{N}_{max}$ von 6402). Im folgenden lassen wir die $s_2 - p_k$-Linien vorläufig außer Betracht.

5. **Theoretische Deutung der Stromabhängigkeit.** Das auffallendste Ergebnis ist die „Sättigung" der $\mathfrak{N}$-Werte mit steigendem Strom. Da die Zahl der Elektronenstöße, also auch die der Anregungen,

Tabelle 2.

Stromanstieg der $\mathfrak{N}$-Werte von $s_{5,\,4,\,3} - p_k$ bei einem Druck von 1,3 mm Neon.

| $\lambda_0$ | Serienbezeichnung | | $\mathfrak{N} \cdot 10^{-11}$ bei einem Strom von | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | alt | neu | 0,5 | 0,8 | 1 | 2 | 5 | 10 | 15 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 mA |
| 7032 | $s_5-p_{10}$ | $^3P_2-^3S_1$ | — | — | — | — | 1,83 | 2,17 | 2,26 | 2,64 | 2,71 | 2,75 | 2,84 | — |
| 6402 | $s_5-p_9$ | $^3P_2-^3D_3$ | 1,78 | 2,24 | 2,58 | 3,89 | 5,80 | — | 7,66 | — | 8,86 | 9,14 | 9,08 | 9,09 |
| 6334 | $s_5-p_8$ | $^3P_2-^1D_2$ | — | — | — | 1,27 | 1,76 | — | 2,21 | — | 2,46 | 2,57 | 2,50 | 2,59 |
| 6217 | $s_5-p_7$ | $^3P_2-^3D_1$ | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 0,93 |
| 6143 | $s_5-p_6$ | $^3P_2-^3D_2$ | — | — | 1,21 | 1,82 | 2,38 | — | 3,32 | — | 3,77 | — | 3,95 | 3,8[illegible] |
| 5975 | $s_5-p_5$ | $^3P_2-^1P_1$ | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | ~0,5 |
| 5945 | $s_5-p_4$ | $^3P_2-^3P_2$ | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 1,81 |
| 5882 | $s_5-p_2$ | $^3P_2-^3P_1$ | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 1,21 |
| 7245 | $s_4-p_{10}$ | $^3P_1-^3S_1$ | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 1,55 | — |
| 6506 | $s_4-p_8$ | $^3P_1-^1D_2$ | — | — | ~0,5 | 0,84 | 1,29 | 1,65 | 2,19 | 2,72 | 3,18 | 3,64 | 3,76 | 3,7[illegible] |
| 6383 | $s_4-p_7$ | $^3P_1-^3D_1$ | — | — | ≪0,6 | <0,62 | 0,82 | — | 1,52 | — | 2,14 | — | 2,63 | 2,6[illegible] |
| 6304 | $s_4-p_6$ | $^3P_1-^3D_2$ | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 1,0 |
| 6096 | $s_4-p_4$ | $^3P_1-^3P_2$ | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 2,31 |
| 6074 | $s_4-p_3$ | $^3P_1-^3P_0$ | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 1,41 |
| 6030 | $s_4-p_2$ | $^3P_1-^3P_1$ | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | ~0,6 |
| 6532 | $s_3-p_7$ | $^3P_0-^3D_1$ | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 1,3[illegible] |
| 6266 | $s_3-p_5$ | $^3P_0-^1P_1$ | — | — | — | 1,0 | 1,44 | — | 1,96 | — | 2,12 | — | 2,43 | 2,31 |
| 6163 | $s_3-p_2$ | $^3P_0-^3P_1$ | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 1,37 |

Tabelle 3.

Stromanstieg der $\mathfrak{N}$-Werte von $s_{5,4,3} - p_k$ bei einem Druck von 3,5 mm Neon.

| $\lambda_0$ | Serienbezeichnung | | $\mathfrak{N} \cdot 10^{-11}$ bei einem Strom von | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | alt | neu | 1 | 2 | 4 | 8 | 15 | 30 | 60 mA |
| 6402 | $s_5 - p_9$ | $^3P_2 - {}^3D_3$ | 4,90 | 5,29 | 5,88 | 6,61 | 7,10 | 7,26 | 7,24 |
| 6334 | $s_5 - p_8$ | $^3P_2 - {}^1D_2$ | — | 1,2 | 1,61 | 1,88 | 2,10 | 2,12 | 2,20 |
| 6217 | $s_5 - p_7$ | $^3P_2 - {}^3D_1$ | — | — | — | — | — | — | 0,9 |
| 6143 | $s_5 - p_6$ | $^3P_2 - {}^3D_2$ | 2,03 | 2,28 | 2,67 | 2,81 | 3,10 | 3,25 | 3,27 |
| 5975 | $s_5 - p_5$ | $^3P_2 - {}^1P_1$ | — | — | — | — | — | — | ~ 0,5 |
| 5945 | $s_5 - p_4$ | $^3P_2 - {}^3P_2$ | — | — | — | — | — | — | 1,59 |
| 5882 | $s_5 - p_2$ | $^3P_2 - {}^3P_1$ | — | — | — | — | — | — | 1,09 |
| 6506 | $s_4 - p_8$ | $^3P_1 - {}^1D_2$ | — | — | 1,0 | 1,70 | 2,65 | 3,35 | 3,38 |
| 6383 | $s_4 - p_7$ | $^3P_1 - {}^3D_1$ | — | — | — | 0,9 | 1,77 | 2,35 | 2,45 |
| 6304 | $s_4 - p_6$ | $^3P_1 - {}^3D_2$ | — | — | — | — | — | — | 0,9 |
| 6096 | $s_4 - p_4$ | $^3P_1 - {}^3P_2$ | — | — | — | — | — | — | 2,15 |
| 6074 | $s_4 - p_3$ | $^3P_1 - {}^3P_0$ | — | — | — | — | — | — | 1,40 |
| 6030 | $s_4 - p_2$ | $^3P_1 - {}^3P_1$ | — | — | — | — | — | — | ~ 0,6 |
| 6532 | $s_3 - p_7$ | $^3P_0 - {}^3D_1$ | — | — | — | — | — | — | 1,36 |
| 6266 | $s_3 - p_5$ | $^3P_0 - {}^1P_1$ | — | — | — | — | — | — | 2,15 |
| 6163 | $s_3 - p_2$ | $^3P_0 - {}^3P_1$ | — | — | — | — | — | — | 1,32 |

mit dem Strom wächst, könnte man von vornherein vielleicht ein dauerndes Steigen der a. D. mit dem Strom erwarten. Es ist aber zu bedenken, daß zugleich auch vernichtende Elektronenstöße stattfinden, die die angeregten metastabilen $s$-Atome teils in den Normalzustand zurückbefördern, teils, und vielleicht hauptsächlich, in spontan zerfallende Zustände überführen. Wie im folgenden näher dargelegt, kommt unserer Meinung nach die Sättigung dadurch zustande, daß die Erzeugung und die Vernichtung angeregter $s$-Atome durch Elektronenstoß in gleicher Weise vom Strom abhängen. Bei dieser Überlegung ist das für die Größe der a. D., d. h. für die $\mathfrak{N}$-Werte gefundene Ergebnis implizite auf die Zahl $N_j$ der angeregten Atome (im unteren Zustand $j$) übertragen. Dies ist nach den Darlegungen in Teil I der U. a. D., Ziffer 5, nur erlaubt, wenn 1. sich die $A_{kj}$-Werte mit dem Strom nicht ändern — in der Tat sind jedenfalls die Verhältnisse der $A$-Werte verschiedener Linien unabhängig vom Strom (vgl. den folgenden Teil III der U. a. D., Ziffer 1); und wenn 2. der Korrektionsfaktor der negativen Dispersion $(1 - N_k/N_j \cdot g_j/g_k)$ gleich 1 gesetzt werden kann. Anderenfalls könnten mit steigendem Strom die $N_k$-Werte der Atome (Zahl im oberen Zustand) rascher als die $N_j$-Werte wachsen und dadurch die a. D., d. h. die $\mathfrak{N}$-Werte herabdrücken und eventuell die Sättigung vortäuschen (vgl. auch Ziffer 7 der U. a. D. I, wo gerade die Verwertung dieser Erscheinung zum Nachweis der negativen Dispersion vorgeschlagen wurde). Unter den hier benutzten Stromverhältnissen sind

jedoch die $N_k$-Werte der Linien $s_j - p_k$ sicherlich sehr klein. Wir haben dafür zwei Belege: erstens ist die a. D. an den z. B. von $p_9$ nach $d_i$ gehenden, bei 8300 Å.-E. liegenden Linien bei 100 mA noch gar nicht erkennbar, sondern erst oberhalb 300 mA*. Zweitens kann man aus der (in Ziffer 2 erwähnten) „Umkehr" der $s_j - p_k$-Linien mit der Bogenlampe nach der von Hedwig Kohn entwickelten Methode** berechnen, daß bei 50 mA, wo die Umkehr noch gerade zu erkennen war, und bei einer „Umkehrtemperatur" von selbst 4000° das Verhältnis $N_k/N_j \cdot g_j/g_k$ kleiner als 0,01 ist.

Hiernach ist also $N_j$ direkt proportional $\mathfrak{N}$, und der Anstieg der $N_j$-Werte mit dem Strom ist derselbe wie der für die $\mathfrak{N}$-Werte gefundene.

Dann ergeben unsere Veruche (vgl. Fig. 5), daß die Atomzahlen $N_j$ in den drei tiefsten $s$-Zuständen nur bei kleinsten Stromdichten diesen annähernd proportional anwachsen; mit wachsendem Strom jedoch steigen die $N_j$-Werte immer langsamer an, um einem Grenzwert zuzustreben, der bei Stromstärken von 50 bis 60 mA bereits annähernd erreicht wird. Die Tatsache, daß schon bei ganz schwacher Erregung genügend viele Atome in den betreffenden $s$-Zuständen sind, erklärt sich nach Meissner aus der Metastabilität der $s_3$- und $s_5$-Niveaus***. Diese Zustände sind in ihrer Lebensdauer praktisch nur durch vernichtende Stöße, die sie direkt oder indirekt über die benachbarten instabilen $s_4$- und $s_2$-Zustände in den Normalzustand befördern, und durch Absorptionsübergänge nach den $p$-Niveaus begrenzt. Da außerdem diese metastabilen Zustände des Neons gegen Stöße mit Elektronen oder Atomen derselben Art nicht sehr empfindlich sind, reichern sie sich schon bei kleiner Stromstärke (bei der wegen der Kleinheit der Strahlungsdichte der rotgelben $s - p$-Linien auch die Zahl der Absorptionsübergänge nach den $p$-Niveaus noch klein ist) genügend an. Mit zunehmendem Strom wächst die Zahl der Neubildungen, und zwar teils dadurch, daß die $s$-Zustände direkt aus dem Grundzustand durch Elektronenstöße erzeugt werden, teils durch Nachfüllen von oben infolge Zerfalls angeregter höherer Zustände (im wesentlichen der $p$-Niveaus), deren Zahl ebenfalls mit wachsendem Strom wachsen muß. Zugleich

* Solche Versuche sind mit einer besonderen Anordnung für starke Ströme, die in einer späteren Mitteilung beschrieben werden wird, ausgeführt, wobei zum Photographieren Neocyaninplatten verwendet wurden.

** Phys. ZS. 29, 49, 1928 (vorgetragen auf dem Gautag am 13. Juni 1927 in Breslau). Wenn $T$ die schwarze Temperatur der umkehrenden Lichtquelle am Ort der weder hell noch dunkel erscheinenden Spektrallinie, so ist nach H. Kohn $e^{-\frac{h\nu}{kT}} = \frac{N_k}{N_j} \cdot \frac{g_j}{g_k}$.

*** K. W. Meissner, a. a. O.

wächst aber auch die Vernichtung durch Elektronenstöße und durch Absorption, und mit steigender Stromdichte überwiegt die vernichtende Wirkung des Stromes allmählich alle anderen Faktoren (nämlich Vernichtung durch Atomstöße, und bei nicht metastabilen Atomen durch spontane Emission). So kommt es schließlich zur Sättigung, bei der pro Sekunde durch den Strom allein ebenso viele Atome in den $s$-Zuständen geschaffen wie vernichtet werden.

Formelmäßig kann man die Verhältnisse für einen metastabilen $s$-Zustand etwa so darstellen, daß man folgende Ansätze macht: Zahl der durch Elektronenstoß direkt oder indirekt über die $p$-Zustände gebildeten $s$-Atome: $\varphi(J)$. Zahl der durch Elektronenstoß oder durch Reabsorption vernichteten $s$-Atome: $N_s \,.\, \psi(J)$. Zahl der durch Atomstöße, durch Wandstöße oder durch die wenn auch sehr seltenen spontanen Übergänge vernichteten $s$-Atome: $N_s \,.\, c$. Dabei ist $J$ die Stromstärke, $N_s$ die Zahl der Atome im Zustande $s$, $c$ eine stromunabhängige Konstante.

Da sich bei jedem Strom ein stationärer Gleichgewichtszustand einstellt, bei dem die Zahl der im ganzen pro Sekunde gebildeten gleich der Zahl der im ganzen pro Sekunde vernichteten Atome eines Zustandes ist, folgt

$$N_s = \frac{\varphi(J)}{\psi(J) + c}.$$

Da die Funktionen $\varphi$ und $\psi$ für den Strom 0 verschwinden, kann man versuchsweise als erste Annäherung

$$\varphi(J) = a \,.\, J \quad \text{und} \quad \psi(J) = b \,.\, J$$

($a$ und $b$ stromunabhängig) setzen, so daß

$$N_s = \frac{a\,J}{b\,J + c}$$

wird und

$$\mathfrak{N} = f_s\,N_s = \frac{f_s\,a\,J}{b\,J + c} = \frac{\alpha\,J}{\beta\,J + 1},$$

wobei $\alpha = \frac{f_s\,a}{c}$ und $\beta = \frac{b}{c}$ gesetzt ist. Diese Formel gibt bereits annähernd den beobachteten Verlauf der Stromanstiegkurven der $\mathfrak{N}$-Werte wieder. In der Tat, die Formel stellt eine Hyperbel dar, die, vom Werte Null beim Strom Null ansteigend, sich asymptotisch für große $J$ (wenn $b\,J \gg c$, d. h. wenn die Atom- und Wandstöße gegenüber den Stromzerstörungen zu vernachlässigen sind) einem konstanten Wert ($a/b$) nähert. Sogar quantitativ beschreibt sie, wenigstens für die $s_5$-Zustände, den Anstieg der $\mathfrak{N}$-Werte recht gut. Allerdings ist eine exakte

Gültigkeit der Formel nicht zu erwarten, da neben anderen Vernachlässigungen bei der Ableitung der Formel der Zuwachs der $s_5$-Atome aus den benachbarten $s_3$- und $s_4$-Zuständen, der nicht so einfach abgeschätzt werden kann, nicht berücksichtigt ist; ferner sind in obiger Formel die Faktoren $a$ und $b$ als unabhängig vom Strom vorausgesetzt, was wohl nur in erster Annäherung richtig ist, da sie von der Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen abhängen, und da sich der Potentialgradient in der Röhre mit dem Strom merklich, wenn auch nicht viel ändert (vgl. Tabelle 5, S. 47). Die Genauigkeit der Übereinstimmung der Formel mit unseren Versuchsergebnissen an 6402 ($s_5 - p_9$) zeigt Tabelle 4.

Tabelle 4.

$$\mathfrak{N}_{6402} = \frac{3{,}50 \cdot 10^{11} \cdot J}{0{,}365 \cdot J + 1}.$$

1,3 mm Neon.

| $J$ mA | $\mathfrak{N} \cdot 10^{-11}$ beobachtet | $\mathfrak{N} \cdot 10^{-11}$ berechnet | Unterschied % |
|---|---|---|---|
| 0,5 | 1,78 | 1,48 | — 20 |
| 0,8 | 2,24 | 2,22 | — 1 |
| 1,0 | 2,58 | 2,57 | 0 |
| 2,0 | 3,89 | 4,05 | + 4 |
| 5,0 | 5,80 | 6,20 | + 7 |
| 15,0 | 7,66 | 8,10 | + 6 |
| 30,0 | 8,86 | 8,80 | — 1 |
| 40,0 | 9,14 | 8,98 | — 2 |
| 60,0 | 9,09 | 9,17 | + 1 |
| ∞ | | 9,60 | |

In dieser Tabelle sind die nach der Formel $\mathfrak{N} = \frac{\alpha J}{\beta J + 1}$ berechneten Werte mit den beobachteten für die Linie 6402 verglichen. Man bestimmt die Konstanten der Formel $\alpha$ und $\beta$ am einfachsten, indem man $1/\mathfrak{N}$ als Funktion von $1/J$ aufträgt*; die Abweichung der gemessenen Werte von der nach unserer Formel zu erwartenden Geraden zeigt zugleich die Grenzen der Gültigkeit der Formel. Besonders bei kleinen Stromwerten treten systematische Abweichungen auf (vgl. in der Tabelle den Wert bei 0,5 mA), auf die wir noch zu sprechen kommen werden. Aus dem Wert von $\alpha$ kann man bei bekanntem $f_s$ und $c$ die Konstante $a = \frac{\alpha \cdot c}{f_s}$, d. h. die Zahl der Anregungen pro mA berechnen, und wenn

* Die Konstante $\beta$ ergibt sich für andere $s_5$-Linien innerhalb der Meßfehler von gleicher Größe wie für die Linie 6402, dagegen ist $\alpha$ von Linie zu Linie gemäß den verschiedenen $f$-Werten verschieden.

man durch die von 1 mA transportierte Zahl von Elektronen ($6{,}3 \cdot 10^{15}$) dividiert und mit dem Rohrquerschnitt multipliziert, erhält man die mittlere Zahl der Anregungen pro Elektron und pro Zentimeter Weg, da $\alpha J$ die Zahl der Anregungen pro Kubikzentimeter bedeutet. Versuchsweise kann man für den Faktor $c$ gemäß seiner obigen Definition den reziproken Wert der „Lebensdauer“ bei Ausschalten des Stromes benutzen, die nach den Untersuchungen von Meissner* und Dorgelo** für die $s_5$-Atome $10^{-3}$ bis $10^{-4}$ sec beträgt. Setzt man ferner für $f_s$ den in der folgenden Arbeit (U. a. D. III) angegebenen Wert $f_{6402} \sim 0{,}3$, so findet man, daß im Durchschnitt*** jedes Elektron etwa 0,2- bis 2 mal pro Zentimeter Weg anregt. Dieser Wert hat die zu erwartende Größenordnung, da der Potentialgradient in unseren Röhren etwa 5 Volt/cm beträgt (siehe Tabelle 5, S. 47) und 16,6 Volt zur Anregung der $s_5$-Atome nötig sind.

Die Stromabhängigkeit der $s_3$-Atome scheint im wesentlichen der gleichen Formel zu folgen, doch sind die zugehörigen $\mathfrak{N}$-Werte für eine quantitative Prüfung der Formel zu klein.

Was die instabilen $s_4$-Atome angeht, so läßt sich ihr Anstieg, besonders bei größeren Stromwerten, annähernd durch die entsprechende einfache Formel

$$N_{s_4} = \frac{a_4 J}{b_4 J + c_4}$$

darstellen, wobei der an den Konstanten $a$, $b$, $c$ angebrachte Index 4 ihre Zugehörigkeit zu dem Zustand $s_4$ kennzeichnen soll.

Man prüft wieder die Gültigkeit der Formel, indem man die $\mathfrak{N}_s$-Werte der $s_4$-Linien durch eine Gerade $\frac{1}{\mathfrak{N}_s} = \frac{\beta}{\alpha} + \frac{1}{\alpha}\frac{1}{J}$ darzustellen sucht, wobei $\alpha = \frac{f_s a_4}{c_4}$ und $\beta = \frac{b_4}{c_4}$ ist. In der Tat genügt, wenigstens für größere Stromwerte ($J > 5$ mA), obige Formel zur Darstellung unserer Messungen, und es ergibt sich, daß $\alpha$ und $\beta$ für die Linie 6506 ($s_4 p_8$)

---

* K. W. Meissner, Phys. ZS. **26**, 685, 1925; K. W. Meissner und W. Graffunder, Ann. d. Phys. (4) **84**, 1009, 1927. Wir sind Herrn Meissner sehr dankbar, daß wir mit ihm über diese Versuche noch vor ihrer Veröffentlichung ausführlich diskutieren konnten. Zugleich möchten wir Herrn H. Kallmann für mehrere wichtige Hinweise bei der Deutung unserer Versuche herzlich danken.

** H. B. Dorgelo, ZS. f. Phys. **34**, 766, 1925; H. B. Dorgelo und B. T. Washington, Kon. Acad. v. Wetensch. te Amsterdam **35**, No. 8, 1926.

*** Sicherlich ist die mittlere Zahl der Anregungen pro Elektron nahe der Rohrwand anders als in der Rohrmitte.



jedoch die $N_k$-Werte der Linien $s_j - p_k$ sicherlich sehr klein. Wir haben dafür zwei Belege: erstens ist die a. D. an den z. B. von $p_9$ nach $d_i$ gehenden, bei 8300 Å.-E. liegenden Linien bei 100 mA noch gar nicht erkennbar, sondern erst oberhalb 300 mA*. Zweitens kann man aus der (in Ziffer 2 erwähnten) „Umkehr“ der $s_j - p_k$-Linien mit der Bogenlampe nach der von Hedwig Kohn entwickelten Methode** berechnen, daß bei 50 mA, wo die Umkehr noch gerade zu erkennen war, und bei einer „Umkehrtemperatur“ von selbst 4000° das Verhältnis $N_k/N_j \cdot g_j/g_k$ kleiner als 0,01 ist.

Hiernach ist also $N_j$ direkt proportional $\mathfrak{N}$, und der Anstieg der $N_j$-Werte mit dem Strom ist derselbe wie der für die $\mathfrak{N}$-Werte gefundene.

Dann ergeben unsere Veruche (vgl. Fig. 5), daß die Atomzahlen $N_j$ in den drei tiefsten $s$-Zuständen nur bei kleinsten Stromdichten diesen annähernd proportional anwachsen; mit wachsendem Strom jedoch steigen die $N_j$-Werte immer langsamer an, um einem Grenzwert zuzustreben, der bei Stromstärken von 50 bis 60 mA bereits annähernd erreicht wird. Die Tatsache, daß schon bei ganz schwacher Erregung genügend viele Atome in den betreffenden $s$-Zuständen sind, erklärt sich nach Meissner aus der Metastabilität der $s_3$- und $s_5$-Niveaus***. Diese Zustände sind in ihrer Lebensdauer praktisch nur durch vernichtende Stöße, die sie direkt oder indirekt über die benachbarten instabilen $s_4$- und $s_2$-Zustände in den Normalzustand befördern, und durch Absorptionsübergänge nach den $p$-Niveaus begrenzt. Da außerdem diese metastabilen Zustände des Neons gegen Stöße mit Elektronen oder Atomen derselben Art nicht sehr empfindlich sind, reichern sie sich schon bei kleiner Stromstärke (bei der wegen der Kleinheit der Strahlungsdichte der rotgelben $s-p$-Linien auch die Zahl der Absorptionsübergänge nach den $p$-Niveaus noch klein ist) genügend an. Mit zunehmendem Strom wächst die Zahl der Neubildungen, und zwar teils dadurch, daß die $s$-Zustände direkt aus dem Grundzustand durch Elektronenstöße erzeugt werden, teils durch Nachfüllen von oben infolge Zerfalls angeregter höherer Zustände (im wesentlichen der $p$-Niveaus), deren Zahl ebenfalls mit wachsendem Strom wachsen muß. Zugleich

* Solche Versuche sind mit einer besonderen Anordnung für starke Ströme, die in einer späteren Mitteilung beschrieben werden wird, ausgeführt, wobei zum Photographieren Neocyaninplatten verwendet wurden.

** Phys. ZS. 29, 49, 1928 (vorgetragen auf dem Gautag am 13. Juni 1927 in Breslau). Wenn $T$ die schwarze Temperatur der umkehrenden Lichtquelle am Ort der weder hell noch dunkel erscheinenden Spektrallinie, so ist nach H. Kohn $e^{-\frac{h\nu}{kT}} = \frac{N_k}{N_j} \cdot \frac{g_j}{g_k}$.

*** K. W. Meissner, a. a. O.

wächst aber auch die Vernichtung durch Elektronenstöße und durch Absorption, und mit steigender Stromdichte überwiegt die vernichtende Wirkung des Stromes allmählich alle anderen Faktoren (nämlich Vernichtung durch Atomstöße, und bei nicht metastabilen Atomen durch spontane Emission). So kommt es schließlich zur Sättigung, bei der pro Sekunde durch den Strom allein ebenso viele Atome in den $s$-Zuständen geschaffen wie vernichtet werden.

Formelmäßig kann man die Verhältnisse für einen metastabilen $s$-Zustand etwa so darstellen, daß man folgende Ansätze macht: Zahl der durch Elektronenstoß direkt oder indirekt über die $p$-Zustände gebildeten $s$-Atome: $\varphi(J)$. Zahl der durch Elektronenstoß oder durch Reabsorption vernichteten $s$-Atome: $N_s \,.\, \psi(J)$. Zahl der durch Atomstöße, durch Wandstöße oder durch die wenn auch sehr seltenen spontanen Übergänge vernichteten $s$-Atome: $N_s \,.\, c$. Dabei ist $J$ die Stromstärke, $N_s$ die Zahl der Atome im Zustande $s$, $c$ eine stromunabhängige Konstante.

Da sich bei jedem Strom ein stationärer Gleichgewichtszustand einstellt, bei dem die Zahl der im ganzen pro Sekunde gebildeten gleich der Zahl der im ganzen pro Sekunde vernichteten Atome eines Zustandes ist, folgt

$$N_s = \frac{\varphi(J)}{\psi(J) + c}.$$

Da die Funktionen $\varphi$ und $\psi$ für den Strom 0 verschwinden, kann man versuchsweise als erste Annäherung

$$\varphi(J) = a \,.\, J \quad \text{und} \quad \psi(J) = b \,.\, J$$

($a$ und $b$ stromunabhängig) setzen, so daß

$$N_s = \frac{a\,J}{b\,J + c}$$

wird und

$$\mathfrak{N} = f_s\,N_s = \frac{f_s\,a\,J}{b\,J + c} = \frac{\alpha\,J}{\beta\,J + 1},$$

wobei $\alpha = \frac{f_s\,a}{c}$ und $\beta = \frac{b}{c}$ gesetzt ist. Diese Formel gibt bereits annähernd den beobachteten Verlauf der Stromanstiegkurven der $\mathfrak{N}$-Werte wieder. In der Tat, die Formel stellt eine Hyperbel dar, die, vom Werte Null beim Strom Null ansteigend, sich asymptotisch für große $J$ (wenn $b\,J \gg c$, d. h. wenn die Atom- und Wandstöße gegenüber den Stromzerstörungen zu vernachlässigen sind) einem konstanten Wert ($a/b$) nähert. Sogar quantitativ beschreibt sie, wenigstens für die $s_5$-Zustände, den Anstieg der $\mathfrak{N}$-Werte recht gut. Allerdings ist eine exakte

Gültigkeit der Formel nicht zu erwarten, da neben anderen Vernachlässigungen bei der Ableitung der Formel der Zuwachs der $s_5$-Atome aus den benachbarten $s_3$- und $s_4$-Zuständen, der nicht so einfach abgeschätzt werden kann, nicht berücksichtigt ist; ferner sind in obiger Formel die Faktoren $a$ und $b$ als unabhängig vom Strom vorausgesetzt, was wohl nur in erster Annäherung richtig ist, da sie von der Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen abhängen, und da sich der Potentialgradient in der Röhre mit dem Strom merklich, wenn auch nicht viel ändert (vgl. Tabelle 5, S. 47). Die Genauigkeit der Übereinstimmung der Formel mit unseren Versuchsergebnissen an 6402 ($s_5 - p_9$) zeigt Tabelle 4.

Tabelle 4.

$$\mathfrak{N}_{6402} = \frac{3{,}50 \,.\, 10^{11} \,.\, J}{0{,}365 \,.\, J + 1}.$$

1,3 mm Neon.

| $J$ mA | $\mathfrak{N} \,.\, 10^{-11}$ beobachtet | $\mathfrak{N} \,.\, 10^{-11}$ berechnet | Unterschied % |
|---|---|---|---|
| 0,5 | 1,78 | 1,48 | — 20 |
| 0,8 | 2,24 | 2,22 | — 1 |
| 1,0 | 2,58 | 2,57 | 0 |
| 2,0 | 3,89 | 4,05 | + 4 |
| 5,0 | 5,80 | 6,20 | + 7 |
| 15,0 | 7,66 | 8,10 | + 6 |
| 30,0 | 8,86 | 8,80 | — 1 |
| 40,0 | 9,14 | 8,98 | — 2 |
| 60,0 | 9,09 | 9,17 | + 1 |
| ∞ | | 9,60 | |

In dieser Tabelle sind die nach der Formel $\mathfrak{N} = \frac{\alpha J}{\beta J + 1}$ berechneten Werte mit den beobachteten für die Linie 6402 verglichen. Man bestimmt die Konstanten der Formel $\alpha$ und $\beta$ am einfachsten, indem man $1/\mathfrak{N}$ als Funktion von $1/J$ aufträgt*; die Abweichung der gemessenen Werte von der nach unserer Formel zu erwartenden Geraden zeigt zugleich die Grenzen der Gültigkeit der Formel. Besonders bei kleinen Stromwerten treten systematische Abweichungen auf (vgl. in der Tabelle den Wert bei 0,5 mA), auf die wir noch zu sprechen kommen werden. Aus dem Wert von $\alpha$ kann man bei bekanntem $f_s$ und $c$ die Konstante $a = \frac{\alpha \,.\, c}{f_s}$, d. h. die Zahl der Anregungen pro mA berechnen, und wenn

* Die Konstante $\beta$ ergibt sich für andere $s_5$-Linien innerhalb der Meßfehler von gleicher Größe wie für die Linie 6402, dagegen ist $\alpha$ von Linie zu Linie gemäß den verschiedenen $f$-Werten verschieden.

man durch die von 1 mA transportierte Zahl von Elektronen ($6{,}3 \cdot 10^{15}$) dividiert und mit dem Rohrquerschnitt multipliziert, erhält man die mittlere Zahl der Anregungen pro Elektron und pro Zentimeter Weg, da $\alpha J$ die Zahl der Anregungen pro Kubikzentimeter bedeutet. Versuchsweise kann man für den Faktor $c$ gemäß seiner obigen Definition den reziproken Wert der „Lebensdauer“ bei Ausschalten des Stromes benutzen, die nach den Untersuchungen von Meissner* und Dorgelo** für die $s_5$-Atome $10^{-3}$ bis $10^{-4}$ sec beträgt. Setzt man ferner für $f_s$ den in der folgenden Arbeit (U. a. D. III) angegebenen Wert $f_{6402} \sim 0{,}3$, so findet man, daß im Durchschnitt*** jedes Elektron etwa 0,2- bis 2 mal pro Zentimeter Weg anregt. Dieser Wert hat die zu erwartende Größenordnung, da der Potentialgradient in unseren Röhren etwa 5 Volt/cm beträgt (siehe Tabelle 5, S. 47) und 16,6 Volt zur Anregung der $s_5$-Atome nötig sind.

Die Stromabhängigkeit der $s_3$-Atome scheint im wesentlichen der gleichen Formel zu folgen, doch sind die zugehörigen $\mathfrak{N}$-Werte für eine quantitative Prüfung der Formel zu klein.

Was die instabilen $s_4$-Atome angeht, so läßt sich ihr Anstieg, besonders bei größeren Stromwerten, annähernd durch die entsprechende einfache Formel

$$N_{s_4} = \frac{a_4 J}{b_4 J + c_4}$$

darstellen, wobei der an den Konstanten $a$, $b$, $c$ angebrachte Index 4 ihre Zugehörigkeit zu dem Zustand $s_4$ kennzeichnen soll.

Man prüft wieder die Gültigkeit der Formel, indem man die $\mathfrak{N}_s$-Werte der $s_4$-Linien durch eine Gerade $\frac{1}{\mathfrak{N}_s} = \frac{\beta}{\alpha} + \frac{1}{\alpha}\frac{1}{J}$ darzustellen sucht, wobei $\alpha = \frac{f_s a_4}{c_4}$ und $\beta = \frac{b_4}{c_4}$ ist. In der Tat genügt, wenigstens für größere Stromwerte ($J > 5$ mA), obige Formel zur Darstellung unserer Messungen, und es ergibt sich, daß $\alpha$ und $\beta$ für die Linie 6506 ($s_4 p_8$)

* K. W. Meissner, Phys. ZS. **26**, 685, 1925; K. W. Meissner und W. Graffunder, Ann. d. Phys. (4) **84**, 1009, 1927. Wir sind Herrn Meissner sehr dankbar, daß wir mit ihm über diese Versuche noch vor ihrer Veröffentlichung ausführlich diskutieren konnten. Zugleich möchten wir Herrn H. Kallmann für mehrere wichtige Hinweise bei der Deutung unserer Versuche herzlich danken.

** H. B. Dorgelo, ZS. f. Phys. **34**, 766, 1925; H. B. Dorgelo und B. T. Washington, Kon. Acad. v. Wetensch. te Amsterdam **35**, No. 8, 1926.

*** Sicherlich ist die mittlere Zahl der Anregungen pro Elektron nahe der Rohrwand anders als in der Rohrmitte.

etwa $^1/_{10}$ der Werte für die Linien 6402 ist. Nun enthält $c_4$ neben den vernichtenden Atom- und Wandstößen, deren Zahl pro angeregtes Atom $z_4$ sei, noch die Wahrscheinlichkeit $A_4$ der spontanen Übergänge in den Normalzustand $p_0$. Außerdem aber, und das ist von ganz wesentlicher Bedeutung, darf die Bildung von $N_{s_4}$-Atomen durch Reabsorption der beim Übergang $s_4 - p_0$ ausgestrahlten Rosonanzlinie 743 nicht unberücksichtigt bleiben. Es tritt also zum Glied $a_4 J$ noch ein Glied $N_{s_4} A_4 . x$ hinzu, wobei $x$ den Bruchteil der reabsorbierten Quanten bedeutet*. Der Vorgang ist ganz analog der Reabsorption der Hg-Resonanzlinie 2537 in Hg-Dampf, die sich in der schon bei $^1/_{1000}$ mm Druck starken sekundären Resonanz unzweifelhaft zu erkennen gibt und die in den Untersuchungen über die sogenannte imprisoned radiation eine wesentliche Rolle spielt**. Da es sich hier um einen Gasdruck von 1 oder mehreren Millimetern handelt, ist $x$ wahrscheinlich sehr wenig von 1 unterschieden. In unserer Gleichgewichtsformel für die instabilen $s_4$-Atome

$$a_4 J + N_{s_4} A_4 x = N_{s_4} (b_4 J + A_4 + z_4)$$

tritt daher als Faktor von $A_4$ die kleine Größe $1 - x$ auf. $A_4$ ist von der Größenordnung $10^7$ bis $10^8$***, die Zahl der vernichtenden Atom- und Wandstöße ist für die $s_4$-Atome von gleicher Größenordnung wie für die $s_5$-Atome ($10^3$ bis $10^4$). Wäre also $1 - x$ von der Größenordnung 1, so würde $c_4 \sim A_4 \sim 10^7$ bis $10^8$ und damit die Zahl der Anregungen pro Elektron und pro Zentimeter Weg**** etwa $10^3$ bis $10^4$, dies aber ist mit dem Potentialgradienten von 5 Volt/cm und mit der Anregungsspannung von 16,6 Volt unvereinbar. Bereits die Ähnlichkeit des Stromanstiegs der $s_4$- mit den $s_5$-Linien läßt ohne weitere Rechnung vermuten, daß die Konstanten der Kurven, speziell $c_4$ und $c_5$, nicht größenordnungsmäßig verschieden sind. Nur wenn $1 - x < {}^1/_{100}$, sind unsere Versuche verständlich. Eine so starke Reabsorption ist nach dem oben Gesagten nicht unwahrscheinlich. Übrigens bewirkt die hierdurch bei Gasdrucken über 1 mm erzeugte stete starke Neubildung instabiler Atome, die unter Aus-

---

* Dieser ist im Falle des Strahlungsgleichgewichts im Hohlraum gleich 1.

** K. T. Compton, Phys. Rev. **20**, 283, 1922; Phil. Mag. **45**, 750, 1923; Mark W. Zemansky, Phys. Rev. **29**, 514, 1927 u. a.

*** Man kann den Wert von $A_4$ für diese Interkombinationslinie $p_0 - s_4 = {}^1S_0 - {}^3P_1$ korrespondenzmäßig nach W. Kuhn (Naturw. **13**, 725; **14**, 48, 1926) aus dem Quadrat des Verhältnisses (Triplettaufspaltung zu Abstand Singulett—Triplett-Term) mittels der $f$-Werte der entsprechenden Cd- und Hg-Linien abschätzen.

**** Berechnet analog wie für die $s_5$-Atome aus dem z. B. für die Linie 6506 ($s_4 - p_8$) gefundenen Wert von $\alpha$ (siehe oben) und von $f \sim 0,2$ (siehe U. a. D. III).

strahlung in den Normalzustand zerfallen, daß ihre tatsächliche durchschnittliche Lebensdauer sehr viel größer ist als der reziproke Wert der Zerfallswahrscheinlichkeit, und daß sie außerdem vom Druck abhängt, was für verschiedene Erscheinungen nicht ohne Bedeutung ist*.

Eine weitere Prüfung der Messungen lehrt, daß unsere einfache Formel bei kleineren Stromwerten entschieden versagt, die gemessenen $\mathfrak{N}$-Werte der $s_4$-Linien sind bei kleinem Strom wesentlich größer, als sich nach dieser den Messungen bei größerem Strom ($J > 5$ mA) angepaßten Formel berechnet. Das heißt, daß bei kleinem Strom die direkte Anregung durch Elektronenstoß (sei es aus dem Normalzustand oder auf einem Umweg über einen höheren $p$-Zustand) nicht ausreicht, die beobachteten Werte zu erklären. Hier macht sich offenbar die Nachfüllung aus den metastabilen, schon bei kleinem Strom angereicherten $s_5$- und $s_3$-Atomen bemerkbar. Der Zerfall dieser Atome findet ja, wie erwähnt, wesentlich auf dem Wege über den metastabilen $s_4$-Zustand statt. In der Tat läßt sich der Stromanstieg z. B. der $\mathfrak{N}$-Werte der 6506-Linie im ganzen Stromgebiet dadurch darstellen, daß man in unserer Formel durch ein Zusatzglied der Bildung der $N_4$- aus den $N_5$-Atomen Rechnung trägt — implizite auch der Bildung aus den $N_3$-Atomen, da die $\mathfrak{N}$-Werte der $s_3$-Linien nahezu proportional denen der $s_5$-Linien bei wachsendem Strom anwachsen. Für eine genaue Berechnung der Konstanten und des Anteils der direkt durch Elektronenstoß und der aus den metastabilen Atomen gebildeten $N_4$-Atome reicht die bisher erzielte Meßgenauigkeit der $\mathfrak{N}$-Werte nicht. Schätzungsweise mögen beide Anteile bei 1 mA gleich sein. Vielleicht erfordert eine genauere Prüfung auch die Annahme einer Stromabhängigkeit der Faktoren $\alpha$ und $\beta$ bzw. $a$ und $b$ (vgl. die Bemerkung oben S. 40).

Umgekehrt kann die — oben erwähnte — Abweichung der bei kleinem Strom ($J < 1$ mA) gefundenen Werte von $\mathfrak{N}_{6402}$ von der nach der einfachen Formel berechneten durch Nachfüllung aus $s_4$ gedeutet werden. Mit wachsendem Strom aber überwiegen allmählich, wie wir sahen, die stromabhängigen Glieder der Bildung und Vernichtung die anderen, und sowohl für die metastabilen wie für die instabilen Atome genügt unsere einfache Formel ohne Hinzunahme der Bildung aus den Nachbaratomen — dies beruht unserer Meinung nach darauf, daß sich allmählich ein statistischer Gleichgewichtszustand ausbildet, bei dem ebenso viele Atome durch Stöße aus dem einen in den anderen Zustand wie umgekehrt

* Vgl. Anm. ** der vorangehenden Seite.

gebildet werden, so daß jeder Bildungsprozeß durch einen entsprechenden Vernichtungsprozeß kompensiert wird. Als Beweis hierfür sei auf U. a. D. III verwiesen, wo sich zeigen wird, daß sich bei wachsendem Strom die Dichten der Atome in den $s_5$-, $s_4$- und $s_3$-Zuständen allmählich dem Verhältnis ihrer statistischen Gewichte annähern.

Der $s_2$-Zustand liegt energetisch relativ höher (Energieabstand $s_5 - s_2 = 0{,}23$ Volt, gegen 0,05 Volt Abstand $s_5 - s_4$), daher werden die $\mathfrak{N}$-Werte der $s_2$-Linien erst bei höheren Strömen bemerkbar; ob bei genügend hohem Strom auch diese Atome in ein statistisches Gleichgewicht mit den anderen angeregten Atomen kommen, haben wir noch nicht untersuchen können.

Daß der Nachweis der instabilen Atome im Neon bei relativ schwachem Strom auf ihrer Bildung aus metastabilen Atomen beruht, findet darin eine Stütze, daß beim Wasserstoff, wo keine Nachfüllung aus langlebigen metastabilen Zuständen erfolgen kann, die a. D. beim ersten Gliede der Balmerserie $H_\alpha$ erst bei Strömen von über 100 mA überhaupt nachweisbar wird *.

Wie die Verhältnisse im Neon bei Strömen über 100 mA liegen, haben wir noch nicht untersucht. Die angegebene Formel läßt ein dauernd langsames Anwachsen der $\mathfrak{N}$-Werte erwarten, z. B. bei 6402 und Steigerung des Stromes von 60 mA auf $\infty$ sollte $\mathfrak{N}$ noch um 5% steigen. Praktisch wird diesem Anstieg die negative Dispersion entgegenwirken (siehe oben); außerdem könnte sich die Temperaturerhöhung des Gases durch Joulesche Wärme störend bemerkbar machen. Nach unseren Messungen stieg die Temperatur an der äußeren Rohrwand von 34 auf 67° C, wenn der Strom von 10 auf 60 mA gesteigert wurde. Eine Temperaturerhöhung des Gases bewirkt nach Dorgelo** eine Verminderung der Lebensdauer der metastabilen Atome, d. h. eine Vermehrung der Zahl der vernichtenden Atomstöße, also nach unserer Gleichgewichtsformel ein späteres Eintreten der Sättigung. Tatsächlich haben unsere vorläufigen Versuche nur eine an der Grenze der Meßmöglichkeit liegende Abnahme der $\mathfrak{N}$-Werte ergeben, als die Temperatur des Entladungsrohrs durch äußere Erwärmung um 100° C erhöht wurde***.

---

* Siehe R. Ladenburg, H. Kopfermann und Agathe Carst, Sitz.-Ber. der Preuß. Akad. der Wiss. 1926, S. 256, Näheres in Teil IV d. U. a. D.

** H. B. Dorgelo, a. a. O.

*** Der in unserer 1. Mitteilung (Ber. d. Preuß. Akad. a. a. O.) auf S. 264 angegebene Temperatureinfluß scheint nach unseren heutigen Erfahrungen zu groß und durch das Freiwerden von Gasresten bei der höheren Temperatur vorgetäuscht worden zu sein; um diese Störung zu vermeiden, führten wir damals unsere Mess-

6. **Die Abhängigkeit der $\mathfrak{N}$-Werte vom Druck und ihre theoretische Deutung.** Um die Abhängigkeit der $\mathfrak{N}$-Werte vom Druck zu untersuchen, wurden Stromanstiegskurven bei Neondrucken zwischen 1 und 9 mm gemacht. Dabei ergab sich, daß mit zunehmendem Druck die Stromdichte, bei der Sättigung eintritt, nach kleineren Stromdichten verschoben wird, so daß der Anstieg mit zunehmendem Druck immer steiler erfolgt. Zugleich nimmt mit wachsendem Druck, jedenfalls oberhalb 1,3 mm, der bei maximalem Strom erreichte Sättigungswert $\overline{\mathfrak{N}}$ nicht

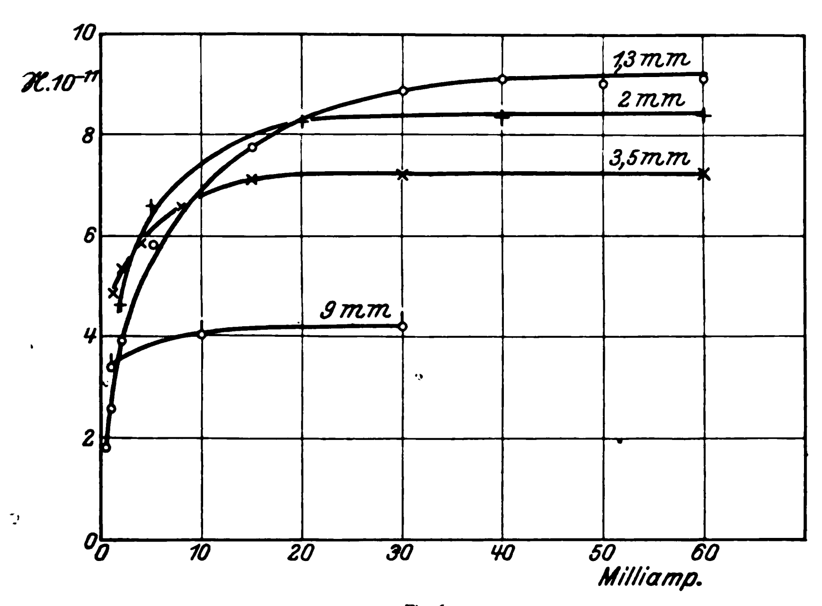



Fig. 6.
Abhängigkeit der $\mathfrak{N}$-Werte der Linie 6402 von Strom und Druck in 10 mm weitem Rohr.

zu, sondern sogar merklich ab, so daß er z. B. an der am genauesten gemessenen Linie $\lambda = 6402$ $\overline{\mathfrak{N}}$ bei 5 mm etwa 70% vom $\overline{\mathfrak{N}}$-Wert bei 1,3 mm beträgt. Unterhalb 1,3 mm war eine sichere Messung der Sättigungswerte bei der benutzten Rohrweite nicht möglich, da Sättigung erst bei zu hohen Strömen eintritt. Oberhalb 9 mm andererseits konnten wegen der zu breiten Linien die Effekte nicht mehr genügend genau gemessen werden.

reihen sowohl bei steigender wie bei abnehmender Temperatur aus. Trotzdem ist es nach unseren heutigen Erfahrungen möglich, daß die bei der höheren Temperatur entwickelten kleinen Wasserstoffmengen bei der tieferen Temperatur wieder adsorbiert wurden.

Den genannten Einfluß des Druckes auf den Stromanstieg der $\mathfrak{N}$-Werte ersieht man deutlich aus Fig. 6, in der das Anwachsen von $\mathfrak{N}_{6402}$ mit dem Strom bei verschiedenen Drucken dargestellt ist. Die Rohrweite war stets 10 mm. Infolge der verschiedenen Stromabhängigkeit der bei verschiedenem Druck aufgenommenen Kurven übertrifft z. B. die Kurve von 3,5 mm Druck die von 1,3 mm unterhalb 7 mA, dann biegt sie rascher ein als jene, schneidet sie bei etwa 8 mA und sättigt sich rasch, während die von 1,3 mm weiter steigt und erst bei 30 mA annähernd gesättigt ist. Dasselbe Verhalten zeigen mehr oder weniger deutlich alle untersuchten Linien mit meßbaren Effekten.

Wenn man annimmt, daß die Übergangswahrscheinlichkeiten $A$ näherungsweise in diesem Druckgebiet unabhängig von Strom und Druck sind (die Relativwerte $A$ verschiedener Linien sind es nach unseren Erfahrungen tatsächlich, s. U. a. D. III, 1), so gelten die eben für die $\mathfrak{N}$-Werte gefundenen Ergebnisse auch hier für $N$. Mit anderen Worten: 1. Die Sättigung der Atomdichten in den $s$-Zuständen tritt mit wachsendem Druck bei immer niedrigeren Stromdichten ein, 2. oberhalb 1,3 mm steigen die Sättigungswerte nicht an, sondern nehmen sogar etwas ab.

Um diese Druckabhängigkeit zu verstehen, muß man untersuchen, wie die Anregung und Vernichtung der $s$-Atome von Strom und Druck abhängen. Dabei wollen wir uns auf die Betrachtung der $s_5$-Atome beschränken, da für sie die Verhältnisse am einfachsten und die Messungen am zuverlässigsten sind. Wir gehen wieder von unserer Gleichgewichtsformel aus:

$$N_s = \frac{a(p) \cdot J}{b(p) \cdot J + c(p)}$$

(die stromunabhängigen Koeffizienten $a$, $b$ und $c$ sind natürlich druckabhängig). Die mit wachsendem Druck eintretende Sättigungsverlagerung nach kleinen Stromdichten hin zeigt, daß, da bei Sättigung $b(p) \cdot J \gg c(p)$ ist, $b(p)$ stärker mit dem Druck zunimmt als $c(p)$. Da nach Aussage des Experimentes andererseits $\mathfrak{N} = \frac{f \cdot a(p)}{b(p)}$ mit wachsendem Druck abnimmt, so steigt auch $b(p)$ stärker mit dem Druck als $a(p)$. Der Vernichtungsfaktor, soweit er durch den Strom bedingt ist, ist also druckempfindlicher als der entsprechende Erzeugungsfaktor.

Berücksichtigt man nach Meissner und Dorgelo die Änderung der „Lebensdauer“ ($1/c$) mit dem Druck (wobei man dem geringeren Durchmesser unserer Röhren Rechnung tragen muß), so zeigt sich, daß $a$ sowohl als $b$ mit wachsendem Druck ansteigen — entsprechend der

ansteigenden Zahl der Elektronenstöße mit dem Druck* —, aber *b* stärker als *a*. Dies läßt sich dadurch erklären, daß die Anregung (*a*) durch schnelle oder mittelschnelle Elektronen erfolgt, die Vernichtung (*b*) dagegen durch langsame Elektronen, und daß der Anteil der Elektronen kleiner Geschwindigkeit mit dem Druck zunimmt, während sich der Anteil mittelschneller Elektronen mit wachsendem Druck wenig ändern oder abnehmen wird. Die vernichtenden Stöße werden nämlich teils Stöße zweiter Art sein, die die $s_5$-Atome unmittelbar in den Normalzustand zurückschaffen, teils Stöße erster Art geringer Energiezufuhr, die die Atome zunächst in den $s_4$- (bzw. $s_2$-) Zustand überführen, der dann spontan zerfällt; bei einem Potentialgradienten von 5 Volt/cm (siehe Tabelle 5) und einer freien Weglänge der Elektronen von 0,08 cm bei 1,3 mm Druck (bzw. 0,02 cm bei 5 mm Druck**) reicht der auf der ersten freien Weglänge nach einem unelastischen Stoß gewonnene Geschwindigkeitszuwachs der Elektronen (0,4 bzw. 0,1 Volt) reichlich für die Energiedifferenz $s_5 - s_4$ (0,05 Volt). Also können all diese Elektronen beim Zusammenstoß die $s_5$-Atome nach $s_4$ schaffen und so vernichten. Ihre relative Zahl wächst mit dem Druck, weil zugleich die Häufigkeit der Anregung wächst und dabei langsame Elektronen zurückbleiben; ferner, weil der Energieverlust infolge elastischer Zusammenstöße, wie man berechnen kann (vgl. hierzu Franck-Jordan, S. 48), bei 1 mm Druck eben anfängt merklich zu werden, und bei 10 mm Druck bereits einen erheblichen Prozentsatz der vorhandenen Elektronenenergie verbraucht. Außerdem ist der Potentialgradient in Neon im fraglichen Druckgebiet praktisch konstant, wie aus der Literatur bekannt ist*** und wie wir durch eigene Versuche unter den zu den Dispersionsversuchen benutzten Bedingungen

Tabelle 5. Spannungsabfall pro Zentimeter in positiver Neonsäule in Abhängigkeit von Strom und Druck.

| Milliamp. | Volt pro cm bei | | | | Mittel |
|---|---|---|---|---|---|
| | 1,4 mm | 2,5 mm | 4 mm | 6,5 mm | |
| 0,6 | — | — | 7,6 | 7,2 | 7,4 |
| 1 | 6,7 | 7,1 | 7,0 | 6,7 | 6,9 |
| 2 | 6,2 | 6,3 | 6,3 | 6,3 | 6,3 |
| 5 | 5,7 | 5,8 | 5,5 | 5,5 | 5,6 |
| 10 | 5,3 | 5,1 | 5,2 | 5,3 | 5,3 |
| 20 | 5,0 | 4,7 | 5,1 | 4,9 | 4,9 |
| 60 | 4,3 | 4,0 | 4,6 | 4,3 | 4,3 |

* Vgl. G. Hertz, ZS. f. Phys. **32**, 298, 1925.

** Vgl. C. Ramsauer, Jahrb. d. Rad. u. Elektronik **19**, 345, 1922.

*** Vgl. z. B. A. Güntherschulze, ZS. f. Phys. **41**, 718, 1927.

festgestellt haben (vgl. Tabelle 5, in der der von uns gemessene Spannungsabfall in der positiven Säule in 10 mm weiten Röhren in Abhängigkeit von Strom und Druck angegeben ist*). Also nimmt der Spannungsabfall auf einer freien Weglänge mit wachsendem Drucke ab, so daß der Anteil langsamer Elektronen auch aus diesem Grunde nur zunehmen kann. Aus diesen drei Gründen muß der Anteil der für die Vernichtung wirksamen Elektronen mit $p$ wachsen, also die Zahl der Vernichtungen durch Elektronenstoß rascher zunehmen als die Zahl der Stöße, während die Zahl der Anregungen ebenso rasch oder langsamer als die Zahl der Stöße mit $p$ wächst, weil die Zahl der wirksamen mittelschnellen Elektronen zugleich nicht zunimmt, sondern konstant bleibt oder abnimmt. Also wächst der Nenner $b(p)$ unserer obigen Formel rascher als $a(p)$ — mithin nimmt auch $\alpha/\beta$ mit $p$ ab und ebenso der Sättigungswert $\mathfrak{N}$ —, wie wir gefunden haben. Ferner ändert sich $c$, die reziproke Lebensdauer, zwischen 1 und 3 mm Druck wenig und nimmt bei höherem Druck ab**, also wächst $b(p)$ wesentlich schneller mit $p$ als $c$, und auch der Strom $J$, bei dem Sättigung eintritt ($J.b \gg c$), nimmt mit $p$ ab.

Was den Einfluß der Strahlung der $s_j - p_k$-Linien auf die Bildung und Vernichtung der $s_5$-Atome, speziell auf ihre beobachtete Druckabhängigkeit betrifft, so haben wir einige Versuche über die Änderung der Intensität verschiedener dieser Linien mit dem Druck ausgeführt (vgl. Anhang). Aus diesen Versuchen geht hervor, daß die Strahlungsintensität dieser Linien im betrachteten Druckgebiet merklich langsamer wächst als der Druck, bzw. sogar zum Teil mit wachsendem Druck abnimmt, so daß die gefundene wesentliche Zunahme der Erzeugung und Vernichtung der angeregten Atome mit dem Druck kaum von jener Strahlung herrühren kann***.

7. Zusammenfassung. Zusammenfassend läßt sich der Stromanstieg der $s$-Atome des Ne in der positiven Säule der Glimmentladung folgendermaßen beschreiben: Bei schwachem Strome reichern sich die durch Elektronenstoß unmittelbar, oder mittelbar aus höheren Zuständen,

---

* Der Spannungsabfall wurde durch Differenzmessungen an verschieden langen Entladungsbahnen bestimmt; die Meßgenauigkeit betrug etwa 10%.

** Die komplizierte Druckabhängigkeit von $c$ rührt daher, daß die Zahl der Wandstöße mit wachsendem Druck ab-, und die der Atomstöße zunimmt (vgl. Meissner und Dorgelo, a. a. O.).

*** Vollbeweisend sind allerdings unsere diesbezüglichen Versuche nicht, weil wir die Selbstabsorption nicht ausschließen konnten und diese bekanntlich Intensitätsmessungen ziemlich stark beeinflussen kann (vgl. z. B. Hedwig Kohn und H. Jakob, Phys. ZS. 27, 819, 1926).

gebildeten metastabilen $s_5$- und $s_3$-Atome rasch an; die $s_4$-Atome entstehen teils durch Elektronenstoß, teils auf dem Umweg aus den metastabilen Nachbarzuständen, teils durch starke Reabsorption der Resonanzlinie 743, die die mittlere Zerfallsgeschwindigkeit der Atome wesentlich verkleinert. Bei steigendem Strome überwiegt die Vernichtung durch Elektronenstoß, die ebenso wie die entsprechende Erzeugung der Atome in erster Annäherung dem Strome proportional ist, alle anderen Vernichtungsfaktoren (spontane Emission, Atom- und Wandstöße); daher steigt die Anzahl der angeregten Atome mit wachsendem Strome allmählich nicht mehr, es bildet sich ein Sättigungszustand aus und ein statistisches Gleichgewicht zwischen den nahe benachbarten $s$-Atomen.

Ferner beruht der beobachtete Druckeinfluß vermutlich darauf, daß die Zahl der Elektronenstöße pro Zentimeter Weg mit dem Druck $p$ ansteigt, aber die Ausbeute der anregenden Elektronenstöße nicht mit $p$ zunimmt, da hierfür eine mittlere Elektronengeschwindigkeit erforderlich ist; dagegen wird die Ausbeute der vernichtenden Stöße mit $p$ im untersuchten Bereich zunehmen, da dafür Elektronen relativ kleiner Geschwindigkeit nötig sind, die die $s_5$-Atome direkt vernichten oder in den $s_4$-Zustand überführen, der spontan zerfällt, und deren Anteil nimmt aus verschiedenen Gründen mit dem Druck zu. Daher wächst die Zahl der vernichtenden Stöße rascher mit $p$ als die der erzeugenden, und so ist es zu verstehen, daß in der Gleichgewichtsformel

$$N_s = \frac{a(p) \, . \, J}{b(p) \, . \, J + c(p)}$$

der Nenner des Sättigungswertes $\overline{N}_s = \frac{a(p)}{b(p)}$ rascher mit dem Druck wächst als der Zähler, also $\overline{N}_s$ selbst abnimmt, und da $b$ rascher mit $p$ wächst als $c$, tritt die Sättigung, bei der $b(p) \, . \, J \gg c$ ist, mit steigendem Druck bei immer kleineren Stromstärken ein.

Da die Anregungen für jedes Gas charakteristisch sind, ist anzunehmen, daß für andere Gase die Druckabhängigkeit der Dichte angeregter Atome anders ist, als wir hier für Neon gefunden haben.

## Anhang.

Wie eben (S. 48) bemerkt, wurden einige orientierende Versuche gemacht, um Aufschluß über die Druckabhängigkeit der $s_j - p_k$-Linien und dadurch über die Beteiligung der Strahlung an der Bildung und Vernichtung der $N_j$-Atome zu bekommen. Zu dem Zwecke wurden an den rotgelben Linien mit Hilfe eines Stufenfilters die relativen Intensitäten einiger $s - p$-Kombinationen gemessen. Bei

40 mA ergab sich folgendes: Die Intensität der beobachteten $s_5$-Linien nahm zu beim Übergang von 1,3 mm Neon zu 5 mm, und zwar um etwa 10 bis 20 %. Nur die Intensität der Linie $\lambda = 5852$ Å.-E. ($s_2 - p_1$) verringerte sich deutlich. Bei 0,8 mA, wo die Selbstabsorption das Intensitätsverhältnis weniger verzerrt, verstärkte sich obiger Befund: Die Intensität der Linie $\lambda = 5852$ Å.-E. ging etwa auf die Hälfte zurück, wenn der Druck von 1,3 mm auf 5 mm gesteigert wurde, die Intensität der anderen Linien vergrößerte sich etwa auf das Doppelte, eine Tatsache, die sich deutlich an der Farbe der Entladung bemerkbar macht. Bei hohen Drucken leuchtet das Rohr tiefrot, bei kleinen Drucken gelbrot. Als Erklärung für diese Erscheinung genüge hier der Hinweis auf die obige Überlegung, daß mit abnehmendem Druck die Zahl schneller Elektronen zunimmt, so daß die höheren Terme stärker angeregt werden. Für unsere Untersuchung interessiert besonders die Tatsache, daß die Intensität der $s_5 - p_k$-Linien etwa auf das Doppelte steigt, wenn der Druck um das Vierfache zunimmt. Wieweit die Selbstabsorption dieses Resultat noch fälscht, läßt sich nicht ohne weiteres übersehen. Immerhin erscheint es nach dem Resultat unwahrscheinlich, daß das wirkliche Intensitätsverhältnis so rasch mit $p$ wächst, daß unsere Schlüsse dadurch modifiziert würden.

(Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie.)

# Untersuchungen über die anomale Dispersion angeregter Gase.

## III. Teil*.

## Übergangswahrscheinlichkeit und Dichte angeregter Atome im Neon; statistisches Gleichgewicht in der positiven Säule.

Von **Hans Kopfermann** und **Rudolf Ladenburg** in Berlin-Dahlem.

(Eingegangen am 17. Dezember 1927.)

**1. Aus den in U. a. D. II. mitgeteilten Messungen der anomalen Dispersion (a. D.) an den gelbroten Neonlinien in der positiven Säule werden die relativen Oszillatorenstärken $f_{kj}$ und Übergangswahrscheinlichkeiten $A_{kj}$ der zum gleichen unteren Zustand $j$ gehörigen Linien berechnet. Diese Relativwerte sind bemerkenswerterweise unabhängig von Strom und Druck (Tabelle 6 und 7). — 2a. Durch Verwertung der relativen Intensitätsmessungen Dorgelos und geeignete Kombination mit unseren Messungen der a. D. werden nach U. a. D. I., 6 die relativen Atomdichten in den Zuständen $s_5$, $s_4$ und $s_3$ berechnet. Das Verhältnis $Ns_5 : Ns_4 : Ns_3$ nähert sich mit wachsendem Strom (unabhängig vom Druck) dem Werte 100 : 60 : 20 des statistischen Gleichgewichts bei sehr hoher Temperatur. Mit Benutzung dieses Wertes werden die $A$-Werte sämtlicher Linien, bezogen auf die Linie 6402, berechnet. — 2b. Dasselbe Ergebnis folgt auch mit Benutzung des $f$-Summensatzes (ohne Verwertung der Intensitätsmessungen). Zugleich werden so die Absolutwerte der Oszillatorenstärken, der Übergangswahrscheinlichkeiten, der Lebensdauern und der Atomdichten der angeregten $s$-Zustände abgeschätzt.**

1. Die Relativwerte der Übergangswahrscheinlichkeiten. Im vorangehenden Teil II der U. a. D. haben wir die Methode zur genauen Messung der anomalen Dispersion (a. D.) an den im Rotgelb gelegenen Linien $s_j - p_k$ des Neons dargelegt sowie die Berechnung der die Größe der a. D. kennzeichnenden $\mathfrak{N}$-Werte [s. Teil I, 2, Gleichung (3)] und ihre Abhängigkeit von Strom und Druck mitgeteilt. Dabei wurde der Strom von 0,5 bis etwa 100 mA und der Druck zwischen 1 und 9 mm variiert. Besonders bemerkenswert sind dabei die Sättigungswerte $\overline{\mathfrak{N}}$, denen sich die $\mathfrak{N}$-Werte der einzelnen Linien mit wachsendem Strom nähern; bei den leicht erreichbaren Stromstärken von 50 mA sind die gemessenen $\mathfrak{N}$-Werte von den Endwerten $\overline{\mathfrak{N}}$ anscheinend nur noch wenig

* I. und II. Teil s. voranstehende Arbeiten; sie werden im folgenden als U. a. D. I. bzw. II. zitiert.





entfernt. Auch sind diese $\overline{\mathfrak{N}}$-Werte von äußeren Umständen, außer vom Druck des Neons und der Rohrweite*, innerhalb der Meßgenauigkeit unabhängig. Die gefundenen $\mathfrak{N}$-Werte in ihrer Abhängigkeit von Strom und Druck sind in Tabelle 2 und 3 sowie in Fig. 5 und 6 der U. a. D. II. zusammengestellt. Aus den zu gleichem Strom und Druck gehörigen Werten kann man mittels der Gleichung (4) der U. a. D. I.

$$\mathfrak{N}_{kj} = N_j f_{kj} = N_j A_{kj} \frac{g_k}{g_j} \frac{\tau_{kj}}{3} \qquad (1)$$

die relativen Oszillatorenstärken $f_{kj}$ und die Relativwerte der spontanen Übergangswahrscheinlichkeiten $A_{kj}$ mit einer Genauigkeit von 10 bis 30 % berechnen, wenigstens für solche Linien, die vom gleichen unteren Zustand $j$ ausgehen. Dabei sind die statistischen Gewichte $g_j$ und $g_k$ aller in Betracht kommenden Terme aus den bekannten Aufspaltungen im Zeemaneffekt entnommen bzw. mittels der Sommerfeldschen inneren Quantenzahl $j_S$ (nicht zu verwechseln mit dem obigen $j$) aus der Beziehung $g = 2 j_S + 1$ berechnet. Ferner ist nach den Darlegungen auf S. 38 in U. a. D. II., 5 der Faktor der „negativen“ Dispersion $1 - \frac{N_k}{N_j} \frac{g_j}{g_k} = 1$ gesetzt.

Tabelle 6 gibt die relativen $A$-Werte der von den verschiedenen $p$-Zuständen nach je einem $s$-Zustand gehenden Kombinationen, wobei jeweils der zum größten $\mathfrak{N}$-Wert gehörige $A$-Wert $= 1$ gesetzt ist. Die $A$-Werte sind für zwei Drucke (1,3 und 3,5 mm Neon) angegeben. Ihrer Berechnung sind die entsprechenden Sättigungswerte $\overline{\mathfrak{N}}$, die in der Tabelle ebenfalls angegeben sind, zugrunde gelegt. Schließlich finden sich dort noch die Verhältnisse aller $A$-Werte, bezogen auf die Linie 6402, wobei $A_{6402} = 1$ gesetzt ist; wie diese Zahlen erhalten sind, wird am Schluß der Ziffer 2a dargelegt.

Unter den von $s_5$ ausgehenden Linien hat 6402 ($s_5 - p_9$) die größte Übergangswahrscheinlichkeit. Das erklärt sich daraus, daß $p_9$ nur diese eine spontane Zerfallsmöglichkeit besitzt. Eine ähnliche Rolle spielt die Linie $\lambda = 6074$ ($s_4 - p_3$) unter den von $s_4$ ausgehenden Kombinationen. $p_3$ kombiniert außer mit $s_4$ zwar auch mit $s_2$ (nicht mit $s_3$ und $s_5$), doch ist die Intensität der Linie 6652 ($s_2 - p_3$) im Verhältnis zu der von 6074 so gering (1 : 150 nach Dorgelo), daß weitaus die überwiegende Zahl der Zerfallsvorgänge von $p_3$ nach $s_4$ führt. Daher ist auch $s_4 - p_3$ praktisch als Resonanzlinie anzusprechen.

* Der Einfluß der Rohrweite ist noch nicht näher untersucht.

Tabelle 6. Relative $A$-Werte der $s_{5,4,3} - p_k$-Kombinationen.

| $\lambda_0$ in Å.E. | Serienbezeichnung | | $\overline{\mathfrak{R}} \cdot 10^{-11}$ bei | | Relative $A$-Werte bei | | | $A$-Werte bezogen auf 6402 bei | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | alt | neu | 1,3 mm Neon | 3,5 mm Neon | 1,3 mm Neon | 3,5 mm Neon | Mittelwert | 1,3 mm | 3,5 mm | Mittelwert |
| 7032 | $s_5 - p_{10}$ | $^3P_2 - ^3S_1$ | 2,84 | — | 0,59 | — | 0,59 | 0,59 | — | 0,59 |
| 6402 | $- p_9$ | $- ^3D_3$ | 9,10 | 7,25 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 6334 | $- p_8$ | $- ^1D_2$ | 2,55 | 2,16 | 0,40 | 0,43 | 0,41 | 0,40 | 0,43 | 0,41 |
| 6217 | $- p_7$ | $- ^3D_1$ | 0,93 | 0,9 | 0,25 | 0,30 | 0,27 | 0,25 | 0,30 | 0,27 |
| 6143 | $- p_6$ | $- ^3D_2$ | 3,89 | 3,26 | 0,65 | 0,67 | 0,66 | 0,65 | 0,67 | 0,66 |
| 5975 | $- p_5$ | $- ^1P_1$ | $\sim$ 0,5 | $\sim$ 0,5 | $\sim$ 0,2 | $\sim$ 0,2 | $\sim$ 0,2 | $\sim$ 0,2 | $\sim$ 0,2 | $\sim$ 0,2 |
| 5945 | $- p_4$ | $- ^3P_2$ | 1,81 | 1,59 | 0,32 | 0,35 | 0,33 | 0,32 | 0,35 | 0,33 |
| 5882 | $- p_2$ | $- ^3P_1$ | 1,21 | 1,0 | 0,37 | 0,44 | 0,40 | 0,37 | 0,44 | 0,40 |
| 7245 | $s_4 - p_{10}$ | $^3P_1 - ^3S_1$ | 1,55 | — | 0,56 | — | 0,56 | 0,31 | — | 0,31 |
| 6506 | $- p_8$ | $- ^1D_2$ | 3,74 | 3,38 | 1 | 1 | 1 | 0,55 | 0,63 | 0,59 |
| 6383 | $- p_7$ | $- ^3D_1$ | 2,65 | 2,45 | 1,24 | 1,20 | 1,22 | 0,69 | 0,75 | 0,72 |
| 6304 | $- p_6$ | $- ^3D_2$ | 1,00 | 0,9 | 0,3 | 0,3 | 0,3 | 0,16 | 0,16 | 0,16 |
| 6128 | $- p_5$ | $- ^1P_1$ | $<$ 0,3 | — | $<$ 0,1 | — | $<$ 0,1 | $<$ 0,1 | — | $<$ 0,1 |
| 6096 | $- p_4$ | $- ^3P_2$ | 2,31 | 2,15 | 0,69 | 0,70 | 0,69 | 0,38 | 0,44 | 0,41 |
| 6074 | $- p_3$ | $- ^3P_0$ | 1,41 | 1,40 | 2,18 | 2,39 | 2,28 | 1,20 | 1,49 | 1,35 |
| 6030 | $- p_2$ | $- ^3P_1$ | $\sim$ 0,6 | $\sim$ 0,6 | $\sim$ 0,3 | $\sim$ 0,3 | $\sim$ 0,3 | $\sim$ 0,2 | $\sim$ 0,2 | $\sim$ 0,2 |
| 6532 | $s_3 - p_7$ | $^3P_0 - ^3D_1$ | 1,38 | 1,36 | 0,54 | 0,56 | 0,55 | 0,35 | 0,40 | 0,37 |
| 6266 | $- p_5$ | $- ^1P_1$ | 2,37 | 2,15 | 1 | 1 | 1 | 0,64 | 0,72 | 0,68 |
| 6163 | $- p_2$ | $- ^3P_1$ | 1,37 | 1,32 | 0,60 | 0,64 | 0,62 | 0,38 | 0,46 | 0,42 |

entfernt. Auch sind diese $\overline{\mathfrak{N}}$-Werte von äußeren Umständen, außer vom Druck des Neons und der Rohrweite*, innerhalb der Meßgenauigkeit unabhängig. Die gefundenen $\mathfrak{N}$-Werte in ihrer Abhängigkeit von Strom und Druck sind in Tabelle 2 und 3 sowie in Fig. 5 und 6 der U. a. D. II. zusammengestellt. Aus den zu gleichem Strom und Druck gehörigen Werten kann man mittels der Gleichung (4) der U. a. D. I.

$$\mathfrak{N}_{kj} = N_j f_{kj} = N_j A_{kj} \frac{g_k}{g_j} \frac{\tau_{kj}}{3} \tag{1}$$

die relativen Oszillatorenstärken $f_{kj}$ und die Relativwerte der spontanen Übergangswahrscheinlichkeiten $A_{kj}$ mit einer Genauigkeit von 10 bis 30 % berechnen, wenigstens für solche Linien, die vom gleichen unteren Zustand $j$ ausgehen. Dabei sind die statistischen Gewichte $g_j$ und $g_k$ aller in Betracht kommenden Terme aus den bekannten Aufspaltungen im Zeemaneffekt entnommen bzw. mittels der Sommerfeldschen inneren Quantenzahl $j_S$ (nicht zu verwechseln mit dem obigen $j$) aus der Beziehung $g = 2j_S + 1$ berechnet. Ferner ist nach den Darlegungen auf S. 38 in U. a. D. II., 5 der Faktor der „negativen" Dispersion $1 - \frac{N_k}{N_j}\frac{g_j}{g_k} = 1$ gesetzt.

Tabelle 6 gibt die relativen $A$-Werte der von den verschiedenen $p$-Zuständen nach je einem $s$-Zustand gehenden Kombinationen, wobei jeweils der zum größten $\mathfrak{N}$-Wert gehörige $A$-Wert = 1 gesetzt ist. Die $A$-Werte sind für zwei Drucke (1,3 und 3,5 mm Neon) angegeben. Ihrer Berechnung sind die entsprechenden Sättigungswerte $\overline{\mathfrak{N}}$, die in der Tabelle ebenfalls angegeben sind, zugrunde gelegt. Schließlich finden sich dort noch die Verhältnisse aller $A$-Werte, bezogen auf die Linie 6402, wobei $A_{6402} = 1$ gesetzt ist; wie diese Zahlen erhalten sind, wird am Schluß der Ziffer 2a dargelegt.

Unter den von $s_5$ ausgehenden Linien hat 6402 ($s_5 - p_9$) die größte Übergangswahrscheinlichkeit. Das erklärt sich daraus, daß $p_9$ nur diese eine spontane Zerfallsmöglichkeit besitzt. Eine ähnliche Rolle spielt die Linie $\lambda = 6074$ ($s_4 - p_3$) unter den von $s_4$ ausgehenden Kombinationen. $p_3$ kombiniert außer mit $s_4$ zwar auch mit $s_2$ (nicht mit $s_3$ und $s_5$), doch ist die Intensität der Linie 6652 ($s_2 - p_3$) im Verhältnis zu der von 6074 so gering (1 : 150 nach Dorgelo), daß weitaus die überwiegende Zahl der Zerfallsvorgänge von $p_3$ nach $s_4$ führt. Daher ist auch $s_4 - p_3$ praktisch als Resonanzlinie anzusprechen.

* Der Einfluß der Rohrweite ist noch nicht näher untersucht.

Tabelle 6. Relative $A$-Werte der $s_{5,4,3} - p_k$-Kombinationen.

| $\lambda_0$ in Å.E. | Serienbezeichnung | | $\overline{\mathfrak{N}} \cdot 10^{-11}$ bei | | Relative $A$-Werte bei | | | $A$-Werte bezogen auf 6402 bei | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | alt | neu | 1,3 mm Neon | 3,5 mm Neon | 1,3 mm Neon | 3,5 mm Neon | Mittelwert | 1,3 mm | 3,5 mm | Mittelwert |
| 7032 | $s_5 - p_{10}$ | $^3P_2 - {}^3S_1$ | 2,84 | — | 0,59 | — | 0,59 | 0,59 | — | 0,59 |
| 6402 | $- p_9$ | $- {}^3D_3$ | 9,10 | 7,25 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 6334 | $- p_8$ | $- {}^1D_2$ | 2,55 | 2,16 | 0,40 | 0,43 | 0,41 | 0,40 | 0,43 | 0,41 |
| 6217 | $- p_7$ | $- {}^3D_1$ | 0,93 | 0,9 | 0,25 | 0,30 | 0,27 | 0,25 | 0,30 | 0,27 |
| 6143 | $- p_6$ | $- {}^3D_2$ | 3,89 | 3,26 | 0,65 | 0,67 | 0,66 | 0,65 | 0,67 | 0,66 |
| 5975 | $- p_5$ | $- {}^1P_1$ | $\sim$ 0,5 | $\sim$ 0,5 | $\sim$ 0,2 | $\sim$ 0,2 | $\sim$ 0,2 | $\sim$ 0,2 | $\sim$ 0,2 | $\sim$ 0,2 |
| 5945 | $- p_4$ | $- {}^3P_2$ | 1,81 | 1,59 | 0,32 | 0,35 | 0,33 | 0,32 | 0,35 | 0,33 |
| 5882 | $- p_2$ | $- {}^3P_1$ | 1,21 | 1,0 | 0,37 | 0,44 | 0,40 | 0,37 | 0,44 | 0,40 |
| 7245 | $s_4 - p_{10}$ | $^3P_1 - {}^3S_1$ | 1,55 | — | 0,56 | — | 0,56 | 0,31 | — | 0,31 |
| 6506 | $- p_8$ | $- {}^1D_2$ | 3,74 | 3,38 | 1 | 1 | 1 | 0,55 | 0,63 | 0,59 |
| 6383 | $- p_7$ | $- {}^3D_1$ | 2,65 | 2,45 | 1,24 | 1,20 | 1,22 | 0,69 | 0,75 | 0,72 |
| 6304 | $- p_6$ | $- {}^3D_2$ | 1,00 | 0,9 | 0,3 | 0,3 | 0,3 | 0,16 | 0,16 | 0,16 |
| 6128 | $- p_5$ | $- {}^1P_1$ | $<$ 0,3 | — | $<$ 0,1 | — | $<$ 0,1 | $<$ 0,1 | — | $<$ 0,1 |
| 6096 | $- p_4$ | $- {}^3P_2$ | 2,31 | 2,15 | 0,69 | 0,70 | 0,69 | 0,38 | 0,44 | 0,41 |
| 6074 | $- p_3$ | $- {}^3P_0$ | 1,41 | 1,40 | 2,18 | 2,39 | 2,28 | 1,20 | 1,49 | 1,35 |
| 6030 | $- p_2$ | $- {}^3P_1$ | $\sim$ 0,6 | $\sim$ 0,6 | $\sim$ 0,3 | $\sim$ 0,3 | $\sim$ 0,3 | $\sim$ 0,2 | $\sim$ 0,2 | $\sim$ 0,2 |
| 6532 | $s_3 - p_7$ | $^3P_0 - {}^3D_1$ | 1,38 | 1,36 | 0,54 | 0,56 | 0,55 | 0,35 | 0,40 | 0,37 |
| 6266 | $- p_5$ | $- {}^1P_1$ | 2,37 | 2,15 | 1 | 1 | 1 | 0,64 | 0,72 | 0,68 |
| 6163 | $- p_2$ | $- {}^3P_1$ | 1,37 | 1,32 | 0,60 | 0,64 | 0,62 | 0,38 | 0,46 | 0,42 |

Die Tatsache, daß „Interkombinationslinien“ besonders kleine Übergangswahrscheinlichkeiten aufweisen, wird beim Neon nur zum Teil bestätigt. Die Linien mit kleinsten $A$-Werten $\lambda = 5975$ $({}^3P_2 - {}^1P_1)$ und $\lambda = 6128$ $({}^3P_1 - {}^1P_1)$ sind zwar Kombinationen zwischen Triplett- und Singulettsystem, aber die $A$-Werte von $\lambda = 6334$ $({}^3P_2 - {}^1D_2)$ und $\lambda = 6506$ $({}^3P_1 - {}^1D_2)$, die doch auch Interkombinationen sind, gehören zu den relativ größten gemessenen Werten. Man muß hierin einen Hinweis dafür sehen, daß die Zuordnung der $p$-Terme zum Triplett-Singulettsystem bei den tiefsten $p$-Termen nicht mehr zwingend ist, wie man ja auch aus den zum Teil von der Landéschen $g$-Formel abweichenden Termaufspaltungen der $p$-Terme im Magnetfeld schließt (keine eindeutig normale Kopplung). Die tiefsten $s$-Terme sind noch normal*.

Die so erhaltenen relativen $A$-Werte sind, wie besonders zu betonen ist, innerhalb der Meßfehler unabhängig vom Druck, und die auf den gleichen unteren Zustand bezogenen $A$-Werte sind außerdem unabhängig vom Strom, obwohl die dazugehörigen $\mathfrak{N}$-Werte stark variieren (vgl. Tabelle 2 und 3, U. a. D. II.). Dies zeigt Tabelle 6 und 7; in letzterer sind die relativen $A$-Werte der Linien mit stärkster anomaler Dispersion (a. D.) einerseits bei Sättigung im Druckintervall 1,3 bis 5 mm Druck**, und andererseits bei günstigstem Druck im Stromintervall von 5 bis 60 mA angegeben.

Tabelle 7. Unabhängigkeit der Verhältnisse der Übergangswahrscheinlichkeiten von Druck und Strom.

| Druck in mm Hg | 1,3 | 1,5 | 2 | 3,5 | 5 | Mittelwert |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $A s_5 p_8 / A s_5 p_9$ . . . . . . | 0,40 | 0,39 | 0,41 | 0,43 | 0,45 | 0,42 ± 0,03 |
| $A s_4 p_8 / A s_4 p_7$ . . . . . . | 0,82 | 0,79 | 0,78 | 0,81 | 0,80 | 0,80 ± 0,02 |

| $p = 1{,}3$ mm Strom in mA | 5 | 15 | 30 | 50 | 60 | Mittelwert |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $A s_5 p_8 / A s_5 p_9$ . . . . . . | 0,43 | 0,41 | 0,40 | 0,39 | 0,40 | 0,41 ± 0,02 |
| $A s_5 p_6 / A s_5 p_9$ . . . . . . | 0,62 | 0,65 | 0,64 | 0,67 | 0,65 | 0,65 ± 0,03 |
| $A s_4 p_8 / A s_4 p_7$ . . . . . . | — | 0,84 | 0,86 | 0,83 | 0,80 | 0,83 ± 0,03 |

* Siehe F. Hund, Linienspektren, S. 145.

** Der kleine Gang, den das Verhältnis $A s_5 p_8 / A s_5 p_9$ mit dem Druck und Strom zeigt (Anstieg von 0,40 bis 0,45 bei Druckänderung von 1,3 auf 5 mm bzw. bei Stromabnahme von 60 auf 5 mA), liegt wahrscheinlich noch innerhalb der Meßfehler (s. Tabelle 1). Unsere Behauptung der Unabhängigkeit der $A$-Werte von Druck und Strom gilt natürlich nur in diesen Grenzen.

2. Verhältnis der Atomdichten in den $s$-Zuständen und der Absolutwerte der Übergangswahrscheinlichkeiten.

a) Zur Berechnung der Einzelfaktoren des Produkts $N_j \cdot A_{kj}$ kombiniert man am besten die Dispersionsmessung mit einer Intensitätsmessung (s. U. a. D. I., 6). Für die Intensität einer Linie, die dem Übergang von $k$ nach $j$ entspricht, gilt nach Bohr-Einstein

$$H_{kj} = N_k A_{kj} h \nu_{kj}. \tag{2}$$

Vergleicht man zwei Linien mit gleichem oberen Niveau $k$ und verschiedenem unteren Niveau $j_1$ und $j_2$, so ist ihr Intensitätsverhältnis

$$\frac{H_{kj_1}}{H_{kj_2}} = \frac{A_{kj_1}}{A_{kj_2}} \frac{\nu_{kj_1}}{\nu_{kj_2}}$$

theoretisch unabhängig von der Anregung, — was die Versuche von Dorgelo und de Groot* bestätigt haben. Durch Kombination von Gleichung (2) mit Gleichung (1) erhält man das Verhältnis der Atomzahlen im unteren Zustand:

$$\frac{N_{j_1}}{N_{j_2}} = \frac{\mathfrak{N}_{kj_1}}{\mathfrak{N}_{kj_2}} \frac{g_{j_1}}{g_{j_2}} \left(\frac{\lambda_{kj_2}}{\lambda_{kj_1}}\right)^3 \frac{H_{kj_2}}{H_{kj_1}}. \tag{3}$$

Die Intensitätsverhältnisse der roten und gelben Neonlinien sind von H. B. Dorgelo** in einer Neonsäule bestimmt worden. Jedoch stellen die gemessenen Werte infolge der verschieden starken Selbstabsorption der einzelnen Linien zum Teil nicht die wahren Verhältnisse dar; deshalb hat Dorgelo seine Intensitätsmessungen wiederholt, wobei durch Zusatz von Wasserstoff, der bekanntlich auf die metastabilen Neonzustände äußerst vernichtend wirkt, die Selbstabsorption jedenfalls sehr verringert wurde***. Die Ergebnisse der neuen Messungen zeigen demzufolge zum

Tabelle 8. Intensitätsverhältnisse $H_{kj_1}/H_{kj_2}$ nach Dorgelo.

| $\lambda_{kj_1}/\lambda_{kj_2}$ | Serienbezeichnung | $H_{kj_1} : H_{kj_2}$ |
|---|---|---|
| 6506/6334 | $s_4 - p_8 / s_5 - p_8$ | 100 : 62 |
| 6096/5945 | $s_4 - p_4 / s_5 - p_4$ | 100 : 62 |
| 6163/5882 | $s_3 - p_2 / s_5 - p_2$ | 100 : 75 |
| 6532/6217 | $s_3 - p_7 / s_5 - p_7$ | 100 : 59 |

* H. B. Dorgelo und W. de Groot, ZS. f. Phys. **36**, 897, 1926.

** H. B. Dorgelo, Physica **5**, 90, 1925; Phys. ZS. **26**, 786, 1925.

*** Herr Dorgelo war so freundlich, uns das Ergebnis der Versuche brieflich mitzuteilen, die er auf Grund unserer oben angegebenen Bedenken ausgeführt hat.

Teil ziemlich starke Abweichungen von den früheren Resultaten *. Diese für die folgenden Berechnungen benutzten neuen Werte sind in Tabelle 8 enthalten.

Von den verschiedenen Kombinationen, die zur Bestimmung des Atomzahlverhältnisses von $s_5$ zu $s_4$ benutzt werden können, eignen sich am besten $\lambda = 6506$ $(s_4 p_8)$ und 6334 $(s_5 p_8)$, weil beide Linien relativ große $\mathfrak{N}$-Werte haben, so daß das Verhältnis $A_{s_5 p_8}/A_{s_4 p_8}$ nicht allzugroße Fehler aufweist; außerdem ist ihr Intensitätsverhältnis nicht so sehr verschieden und besitzt deshalb eine größere Meßgenauigkeit. Aus den Versuchen bei diesen Linien folgt im Falle der Sättigung für das Verhältnis $N_{s_5} : N_{s_4}$ der Wert 100 : 50 (siehe Tabelle 9). Geht man

Tabelle 9. Sättigungswerte des Verhältnisses $N_{s_5}/N_{s_4}/N_{s_3}$.

| Druck in mm Hg | $\mathfrak{N}_{s_5 p_8}/\mathfrak{N}_{s_4 p_8}$ | $N_{s_5}/N_{s_4}$ | Druck in mm Hg | $\mathfrak{N}_{s_5 p_2}/\mathfrak{N}_{s_3 p_2}$ | $N_{s_5}/N_{s_3}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 5 | 0,71 | 100 : 48 | 1,3 | 0,88 | 100 : 15 |
| 3,5 | 0,64 | 100 : 53 | 3,5 | 0,83 | 100 : 16 |
| 2 | 0,70 | 100 : 49 | | | |
| 1,5 | 0,68 | 100 : 51 | | | |
| 1,3 | 0,66 | 100 : 52 | | | |

| Druck in mm Hg | $\mathfrak{N}_{s_5 p_4}/\mathfrak{N}_{s_4 p_4}$ | $N_{s_5}/N_{s_4}$ | Druck in mm Hg | $\mathfrak{N}_{s_5 p_7}/\mathfrak{N}_{s_3 p_7}$ | $N_{s_5}/N_{s_3}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 1,3 | 0,78 | 100 : 44 | 1,3 | 0,67 | 100 : 15 |
| 3,5 | 0,74 | 100 : 47 | 3,5 | 0,63 | 100 : 16 |

dagegen zu kleineren Stromdichten über, so ändert sich dieses Verhältnis in dem Sinne, daß mit abnehmendem Strome die Zahl der Atome im $s_4$-Zustand relativ zu dem im $s_5$-Zustand abnimmt, und zwar in dem Bereich, in dem die a. D. beider Linien noch einigermaßen genau gemessen werden kann (bis etwa 1 mA herunter), auf den dritten Teil. Es nimmt also, wenn der Strom von 1 mA auf 60 mA steigt, das Verhältnis von $N_{s_5} : N_{s_4}$ von etwa 100 : 17 auf etwa 100 : 50 ab, d. h. es nähert sich mit wachsendem Strome dem Verhältnis, das man bei unendlich hoher „Temperatur“ auf Grund der Statistik erwarten sollte, da das Verhältnis der statistischen Gewichte für diese Zustände 100 : 60 ist.

---

* Ob und wieweit dadurch die oben genannten Schlüsse von Dorgelo und de Groot über die Unabhängigkeit der Intensitätsverhältnisse $H_{kj_1}/H_{kj_2}$ von den Erregungsbedingungen berührt werden, kann durch die vorliegenden Versuche noch nicht entschieden werden.

Daß sich ein etwas größerer Wert als 100 : 60, nämlich 100 : 50 ergibt, kann man darauf zurückführen, daß (vgl. U. a. D. II, 5) wirkliche Sättigung natürlich erst bei unendlich großem Strome, entsprechend unendlich hoher Temperatur erreicht wird, und daß bei niedrigerer Temperatur nach dem Gesetz der statistischen Verteilung dies Verhältnis größer als 100 : 60 sein muß. Bei Steigerung des Stromes von 60 auf 120 mA beobachtet man tatsächlich noch eine kleine Abnahme des Verhältnisses (von 100 : 50 auf 100 : 53).

Annähernd derselbe Maximalwert von $N_{s_5} : N_{s_4}$ folgt aus den Messungen an anderen $s_5$- und $s_4$-Linien. Von diesen erfüllen nur noch die Linien 6096 und 5945, die den Übergängen $s_4 p_4$ und $s_5 p_4$ entsprechen, die oben angegebenen Bedingungen zur genügend genauen Berechnung des gesuchten Atomverhältnisses. Das erhaltene Endergebnis an diesen Linien ist in Tabelle 9 enthalten*.

Bemerkenswerterweise ist das aus diesen kombinierten Versuchen abgeleitete Verhältnis praktisch unabhängig vom Druck. Dies geht aus Tabelle 9 hervor, in der die Ergebnisse bei verschiedenem Druck zusammengestellt sind, und zwar findet sich in dieser Tabelle neben den nach Gleichung (3) berechneten Endwerten $N_{j_1}/N_{j_2}$ auch das direkt gemessene Verhältnis der $\overline{\mathfrak{N}}$-Werte zweier Linien vom gleichen oberen Niveau. Die Unabhängigkeit dieser Zahlen vom Druck beweist die obige Behauptung.

Bei der Beurteilung der Genauigkeit muß man bedenken, daß die angegebenen Verhältniszahlen durch Kombination von je zwei $\mathfrak{N}$- und je zwei $H$-Messungen entstanden sind, so daß die zufälligen Meßfehler sich addieren können und dadurch die Genauigkeit des Endwertes erheblich beeinträchtigen.

Zur Berechnung von $N_{s_5} : N_{s_3}$ eignen sich die Linien 5882/6163 ($s_5 p_2 / s_3 p_2$) und 6217/6532 ($s_5 p_7 / s_3 p_7$), wobei allerdings zu berücksichtigen ist, daß die $\mathfrak{N}$-Werte relativ klein und infolgedessen weniger genau sind. Das an diesen beiden Paaren bei verschiedenem Druck gefundene Verhältnis $N_{s_5}/N_{s_3}$ ist 100 : 15,5 (s. Tabelle 9). Bei Änderung des Stromes ändert sich dieses Verhältnis innerhalb der untersuchbaren Grenzen im Gegensatz zu dem Verhältnis $N_{s_5}/N_{s_4}$ nicht wesentlich, was offenbar mit der Metastabilität von $s_5$ und $s_3$ zusammenhängt.

---

* Da das Verhältnis $\overline{\mathfrak{N}}_{s_5 p_8}/\overline{\mathfrak{N}}_{s_4 p_8}$ von allen gemessenen Linienpaaren die größte Genauigkeit besitzt, ist das hieraus abgeleitete Verhältnis der Atomzahlen das zuverlässigste.



Das bei unendlich hohem Strome zu erwartende Verhältnis der Atomzahlen, d. h. das der statistischen Gewichte ist 100 : 20, also ist ebenso wie $N_{s_5}/N_{s_4}$ auch der gefundene Wert von $N_{s_5}/N_{s_3}$ etwas größer als der Wert bei „unendlich hoher spezifischer Temperatur“ *.

Das Resultat ist also das folgende: Bei kleinen Stromdichten ist die Zahl der Atome in dem nicht metastabilen Zustand $s_4$ im Verhältnis zu den Atomzahlen in den metastabilen Zuständen $s_5$ und $s_3$ relativ klein — so wie es K. W. Meissner aus seinen Absorptionsmessungen folgerte und woraus er auf die Metastabilität der $s_5$- und $s_3$-Terme und auf die Instabilität des $s_4$-Termes schloß. Das Verhältnis dieser drei Atomzahlen ist daher bei schwachem Strom nicht mit dem Gleichgewichtswert bei irgend einer Temperatur vergleichbar. Mit wachsendem Strome steigt jedoch die Zahl der — spontan zerfallenden — $s_4$-Atome relativ rascher an als die Zahl der metastabilen Nachbarzustände, und bei den bisher erreichten größten Stromdichten ist das Verhältnis der Atome in den $s_5$-, $s_4$- und $s_3$-Zuständen annähernd bereits das, das sich bei hoher Temperatur für ein statistisches Gleichgewicht berechnet. Bei kleinstem Strome finden wir 100 : 17 : 15, mit wachsendem Strome nähert sich dieses Verhältnis dem Wert 100 : 53 : 16; das Verhältnis der statistischen Gewichte ist 100 : 60 : 20.

Mittels dieser Endwerte kann man schließlich die $A_{kj}$-Werte aller untersuchten Linien relativ zu einer Linie ausrechnen, unabhängig davon, ob der untere Zustand ein $s_5$-, $s_4$- oder $s_3$-Zustand ist. Die so berechneten Werte, bezogen auf 6402, sind in Tabelle 6 letzte Reihe eingetragen, die daraus zu ziehenden Schlüsse sind bereits in Ziffer 1 besprochen Aus diesen $A$-Werten lassen sich ohne weiteres mittels der bekannten statistischen Gewichte auch die relativen $f$-Werte ableiten.

b) Wie in U. a. D. I, 6 dargelegt, kann man mit Hilfe des $f$-Summensatzes von Thomas, Reiche und Kuhn die Einzelwerte des Produktes $N_j \cdot A_{kj}$ trennen, eventuell sogar die Absolutwerte der Atomzahlen $N_j$ berechnen. Es gilt nämlich:

$$\sum_k \mathfrak{N}_{jk} - \sum_i \mathfrak{N}_{ji} = \frac{l\, N_j}{3} \qquad (4)$$

* Beiläufig sei bemerkt, daß bei einer Temperatur von 4000° nach dem Gesetz des statistischen Gleichgewichts sich das Verhältnis der $N$-Werte aus den Energieunterschieden und den Quantengewichten der $s$-Zustände zu

$$N_{s_5} : N_{s_4} : N_{s_3} = 100 : 51{,}5 : 15{,}1$$

berechnet, also ähnlich wie unsere Messungen ergeben; bei 16 000° wird dies Verhältnis 100 : 57,6 : 18,7.



($l$ bedeutet die Zahl der Freiheitsgrade). Für den Fall, daß alle $\mathfrak{N}$-Werte der vom Zustand $j$ ausgehenden Absorptionslinien $\nu_{jk}$ und Emissionslinien $\nu_{ji}$ bekannt sind, kann man aus der Formel den Absolutwert der Atomzahlen im Zustand $j$ berechnen.

Die bisher mitgeteilten Mesungen am Neon betreffen nur die von den $1 s_i$-Niveaus nach $2 p_k$ stattfindenden Übergänge. Um ein Urteil über die Größe der $\mathfrak{N}$- bzw. $A_{kj}$-Werte der Übergänge nach höheren $p_k$-Niveaus zu erhalten, hat auf unsere Bitte Fräulein Agathe Carst die anomale Dispersion des Neons in der Umgebung der Linie $\lambda = 3473$ Å ($1 s_5 - 3 p_9$) untersucht. Sie hat dazu ein Jamin-Interferometer mit planparallelen Quarzplatten und einen großen Quarzspektrographen mit zwei Prismen und Telesystem (Dispersion $\sim$ 6 Å/mm) benutzt, von denen gelegentlich anderer Dispersionsversuche im Ultaviolett Einzelheiten mitgeteilt werden sollen (siehe auch U. a. D. IV). Die Versuche ergaben nur das negative Resultat, daß unter den benutzten Versuchsbedingungen eine anomale Dispersion an der genannten Linie nicht nachweisbar war; das bedeutet, daß das Verhältnis $\mathfrak{N}_{3473} : \mathfrak{N}_{6402} < 1/7$ war. Um so weniger Einfluß haben daher die höheren Linien auf die Summen der Gleichung (4). Da man deren $\mathfrak{N}$-Werte aber nicht messen kann, kann der $f$-Summensatz vorläufig nur zu einer Abschätzung benutzt werden. Dazu nehmen wir an, daß der Anteil der höheren Absorptionsübergänge einschließlich des kontinuierlichen Spektrums, das sich an die Seriengrenzen anschließt, für die drei $s$-Terme annähernd den gleichen kleinen Bruchteil des jeweils ersten Gliedes bildet*; dann ist das Verhältnis der drei Summen $\sum_1^{10}{}^k \mathfrak{N}_{s_j p_k}$ für $j = 5, 4, 3$ ein angenähertes Maß für das Verhältnis der Atomzahlen $N_{s_5} : N_{s_4} : N_{s_3}$; denn die negativen Emissionsglieder der linken Seite sind für den metastabilen $s_5$- und $s_3$-Zustand praktisch Null; für den $s_4$-Term kann man annehmen, daß wegen des kleinen $f$-Wertes** der Linie $s_4 - p_0$ der Wert $\mathfrak{N}_{s_4 - p_0} < 1/20\, N_{s_4}$ ist; selbst ein etwas größerer $\mathfrak{N}$-Wert würde für die Abschätzung belanglos sein. Bei 1,3 mm Druck und Sättigungsstrom ist

$$\sum_1^{10}{}^k \overline{\mathfrak{N}}_{s_5 p_k} = 22{,}85 \,.\, 10^{11} \quad \sum_1^{10}{}^k \overline{\mathfrak{N}}_{s_4 p_k} = 13{,}30 \,.\, 10^{11} \quad \sum_1^{10}{}^k \overline{\mathfrak{N}}_{s_3 p_k} = 5{,}1 \,.\, 10^{11},$$

---

* Beim Na-Atom ist der Anteil der höheren Glieder der Hauptserie einschließlich des kontinuierlichen Spektrums nur wenige Prozente des ersten Gliedes (siehe U. a. D. I), beim Wasserstoffatom allerdings beträgt nach Sugiura (a. a. O.) der Anteil des kontinuierlichen Spektrums 44% der Gesamtsumme.

** Vgl. Anm.***, S. 42 der U. a. D. II. Es ist $\mathfrak{N}_{s_4 p_0} / N_{s_4} = f^e_{s_4 p_0} = g_{p_0}/g_{s_4}\, f^a_{p_0 s_4}$, wobei $g_{p_0}/g_{s_4} = 1/3$ ist.



also folgt:

$$\sum_1^{10} {}^k \overline{\mathfrak{N}}_{s_5 p_k} : \sum_1^{10} {}^k \overline{\mathfrak{N}}_{s_4 p_k} : \sum_1^{10} {}^k \overline{\mathfrak{N}}_{s_3 p_k} = 100 : 58 : 22$$

und bei 3,5 mm Druck und Sättigung:

$$\sum_1^{10} {}^k \overline{\mathfrak{N}}_{s_5 p_k} : \sum_1^{10} {}^k \overline{\mathfrak{N}}_{s_4 p_k} : \sum_1^{10} {}^k \overline{\mathfrak{N}}_{s_3 p_k} = 100 : 62 : 25,$$

ein Resultat, das bei der Ungewißheit über die höheren Übergänge mit dem Obigen genügend übereinstimmt*.

Um die Absolutwerte der $N_s$, $f$ und $A$ zu erhalten, ist eine Annahme über den Anteil der höheren Serienglieder (einschließlich des kontinuierlichen Spektrums) nötig: setzt man ihn gleich $\alpha$, also

$$\sum_1^{10} {}^k \mathfrak{N}_{s_5 p_k} (1 + \alpha) = \frac{l}{3} N_{s_5},$$

so folgt mit $l = 3$** bei 1,3 mm Druck

$$\overline{N}_{s_5} = 2{,}29 \,.\, 10^{12} \,.\, (1 + \alpha).$$

Da nach den angegebenen Versuchen von A. Carst bereits der $\mathfrak{N}$-Wert des zweiten Gliedes der Serie $s_5 - p_9$ so klein ist, ist $\alpha$ wahrscheinlich höchstens $^1/_2$, also liegt $N_{s_5}$ zwischen 2,3 und $3{,}4 \,.\, 10^{12}$. Mit $\alpha = {}^1/_3$ folgt $\overline{N}_{s_5} = 3 \,.\, 10^{12}$, d. h. auf etwa 15 000 unerregte Neonatome kommt bei 1,3 mm Druck und Sättigungsstrom ein angeregtes $s_5$-Atom. Mittels der Formel des statistischen Gleichgewichts

$$\frac{N_j}{N_0} = \frac{g_j}{g_0} e^{-\frac{E_j - E_0}{k \vartheta}}$$

folgt daraus eine spezifische Temperatur $\vartheta$ von 17 000°, d. h. bei einer solchen Temperatur hätte das Verhältnis der $N_{s_5}$ zu den Normalatomen den bei elektrischer Erregung in 10 mm weitem Rohr und bei 1,3 mm Druck beobachteten Sättigungswert.

Ferner wird mit $\alpha = {}^1/_2$

$$f_{6402} = \frac{\mathfrak{N}_{6402}}{N_{s_5}} = 0{,}27,$$

und mit $\alpha \sim {}^1/_3$ wird:

$$f_{6402} = \frac{\mathfrak{N}_{6402}}{N_{s_5}} \sim 0{,}3$$

und

$$A_{6402} \sim \frac{0{,}7}{\tau_{6402}} \sim 4 \,.\, 10^7.$$

---

* Bei diesen Summierungen sind die $\overline{\mathfrak{N}}$-Werte der Linien $s_4 p_5$, $s_4 p_1$ und $s_3 p_{10}$ fortgelassen, da sie bei unseren Versuchen unmeßbar klein waren.

** Wir setzen $l = 3$, da es sich nur um ein angeregtes Elektron handelt.

Der reziproke Wert von $A$ stellt die Lebensdauer des oberen ($p_9$-) Zustandes dar, da aus $p_9$ nur dieser e i n e Übergang nach $s_5$ möglich ist; diese Lebensdauer stimmt also wieder annähernd mit dem klassischen Wert $\tau_{6402}$ überein, d. h. mit der Zeit, in der die Energie des entsprechenden Oszillators auf den $e$-ten Teil sinkt.

Ebenso folgt für die Linie 6074 ($s_4$—$p_8$), die praktisch auch als Resonanzlinie anzusehen ist (vgl. S. 2), mit $\alpha \sim {}^1/_3$,

$$\overline{\mathfrak{N}} = 1{,}4 \,.\, 10^{11} \text{ und } \overline{N}_{s_4} \sim 1{,}8 \,.\, 10^{12},$$

$$f_{6074} \sim 0{,}08 \text{ und } A_{6074} \sim \frac{0{,}7}{\tau_{6074}} \sim 5 \,.\, 10^{7},$$

so daß die Lebensdauern des $p_9$- und $p_8$-Zustandes nahe gleich sind.

Die Lebensdauer der anderen $p$-Zustände zu bestimmen, ist erst möglich, wenn die a. D. auch an den $s_2$—$p_k$-Linien gemessen ist*. Dazu sind aber wesentlich größere Stromstärken erforderlich, als mit der bisher verwendeten Apparatur erreicht werden konnte. Auch für den Nachweis der negativen Dispersion (siehe U. a. D. I, 7) wäre die Erreichung höherer Stromstärken erwünscht. Entsprechende Versuche sind in Vorbereitung.

Ein Teil der bei den vorliegenden Untersuchungen benutzten Apparate wurde durch den Elektrophysik-Ausschuß der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft beschafft, wofür wir auch an dieser Stelle unseren aufrichtigen Dank aussprechen möchten.

---

* Denn bei mehreren möglichen Übergängen aus einem oberen Zustand $k$ nach verschiedenen unteren Zuständen $j_1, j_2, \ldots$ ist die reziproke Lebensdauer

$$1/T = A_{kj_1} + A_{kj_2} + \cdots$$

(vgl. R. Ladenburg, ZS. f. Phys. 4, 455, 1921.)

# Über das Funkenspektrum des Argons. I.

Von **T. L. de Bruin** in Amsterdam.

(Eingegangen am 8. März 1928.)

Die tiefen Quartetterme des Ar II-Spektrums werden mitgeteilt. Es besteht eine weitgehende Analogie zwischen den Spektren Ne II und Ar II.

1. Einleitung. In einigen früheren Mitteilungen* konnte Verfasser zeigen, daß das Bogenspektrum des Fluors (F I) und das analoge Spektrum des ionisierten Neonatoms (Ne II) so gebaut ist, wie man es auf Grund der theoretischen Betrachtungen von Hund voraussehen kann. Beim Spektrum des ionisierten Argonatoms (Ar II) könnte man eine ähnliche Struktur erwarten. Anschließend an obengenannte Arbeiten des Verfassers ist es gelungen, ein Niveauschema für Ar II anzugeben, das dem Schema des Ne II-Spektrums ähnelt. Eine große Anzahl Linien ist schon eingeordnet worden.

Kayser** verdanken wir genaue Messungen des „blauen" Argonspektrums bis $\lambda$ 3000. Eder und Valenta*** haben auch Messungen in dem weiteren violetten Gebiet ausgeführt. Die ersten Untersuchungen über den Bau des Spektrums gehen auf Paulson**** zurück, der fand, daß sich viele „blaue" Argonlinien in Gruppen ordnen lassen mit den Intervallen:

$$\Delta\nu: \quad 844{,}49; \quad 1611{,}33; \quad 149{,}55 \quad \text{und} \quad 153{,}97.$$

L. Bloch, E. Bloch und G. Déjardin† haben untersucht, welche Linien dem ersten Funkenspektrum und welche den höheren Ionisationszuständen angehören. K. W. Meissner†† hat eingehend die Struktur des „roten" Argonspektrums (Ar I) untersucht.

---

* T. L. de Bruin, Versl. Amsterdam, Juni 1926, Dez. 1926, Mai 1927. ZS. f. Phys. **38**, 94, 1926; **44**, 157, 1927; **46**, 856, 1928.

** H. Kayser, Astrophys. Journ. **4**, 1, 1896; Sitzungsber. Akad. Berlin 1896, Nr. 24; Handb. d. Spektr. V, S. 61.

*** J. M. Eder und E. Valenta, Denkschr. Wien. Akad. **64**, 1, 1897; Beitr. z. Photochem. 1904.

**** E. Paulson, Astrophys. Journ. **41**, 75, 1915.

† L. Bloch, E. Bloch und G. Déjardin, Ann. de phys. **2**, 461, 1924.

†† K. W. Meissner, ZS. f. Phys. **37**, 238, 1926; **39**, 172, 1926; **40**, 839, 1927.

Während über den Bau des „blauen" Argonspektrums, wegen notwendiger Neumessung der Linien unterhalb λ 3000, und die von L. Bloch, E. Bloch und G. Déjardin angegebenen neuen Linien, welche Untersuchung schon in vollem Gange ist*, erst später vollständig berichtet werden kann, soll in dieser ersten Mitteilung das Ergebnis für die tiefen Quartetterme des Ar II-Spektrums mitgeteilt und der analoge Bau der beiden Spektren Ne II und Ar II gezeigt werden.

2. Tiefe Quartetterme. Den Schlüssel für das Ne II-Spektrum liefert der tiefste $^4P$-Term, welcher mit einem höheren $^4P'$-Term kombiniert das folgende Multiplett gibt:

| Ne II | $^4P_1$ | 299,1 | $^4P_2$ | 517,7 | $^4P_3$ |
|---|---|---|---|---|---|
| $^4P'_1$<br>182,6 | 5. 3 751,26<br>26 650,2 | 299,0 | 7. 3 709,643<br>26 949,1 | | — |
| $^4P'_2$<br>222,6 | 8. 3 777,162<br>26 467,4 | 299,2 | 7. 3 734,94<br>26 766,6 | 517,6 | 9. 3 664,089<br>27 284,2 |
| $^4P'_3$ | — | | 8. 3 766,286<br>26 543,8 | 517,8 | 10. 3 694,22<br>27 061,6 |

Es ist gelungen, die analogen Terme des Ar II-Spektrums aufzufinden; das analoge Multiplett beim Ar II ist:

| Ar II | $^4P_1$ | 515,70 | $^4P_2$ | 844,40 | $^4P_3$ |
|---|---|---|---|---|---|
| $^4P'_1$<br>357,30 | 4. 4 972,20<br>20 106,2 | 515,05 | 8. 4 847,783<br>20 622,25 | | — |
| $^4P'_2$<br>307,78 | 8. 5 062,019<br>19 749,47 | 515,60 | 6. 4 933,226<br>20 265,07 | 844,42 | 6. 4 735,885<br>21 109,49 |
| $^4P'_3$ | — | | 8. 5 009,246<br>19 957,53 | 844,03 | 10. 4 805,993<br>20 801,56 |

Die Kombinationen zwischen den tiefsten Quartettermen mögen hier folgen: Alle Messungen, mit Ausnahme von λ 4972,20 (Eder und Valenta) nach Kayser.

---

* Die vom Verfasser benutzte Methode zur Darstellung des Neonfunkenspektrums hat auch im Falle des Argons guten Erfolg.

**Ar II-Linien.**

| Intensität E. V. | Intensität K. | λ I Å | $\nu_{beob.}$ | $\nu_{ber.}$ | Kombination | Intensität Ne II |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | $^4P_{1\,2\,3} - {}^4P'_{1\,2\,3}$ | | | |
| 8 | 2 | 5062,019 | 19 749,47 | –,40 | $^4P_1 - {}^4P'_2$ | 8 |
| 8 | 2 | 5009,246 | 19 957,53 | –,35 | $^4P_2 - {}^4P'_3$ | 8 |
| 4 | — | 4972,20 | 20 106,2 | –,70 | $^4P_1 - {}^4P'_1$ | 5 |
| 6 | 1 | 4933,226 | 20 265,07 | –,10 | $^4P_2 - {}^4P'_2$ | 7 |
| 8 | 3 | 4847,783 | 20 622,25 | –,40 | $^4P_2 - {}^4P'_1$ | 7 |
| 10 | 6 | 4805,993 | 20 801,56 | –,75 | $^4P_3 - {}^4P'_3$ | 10 |
| 6 | 5 | 4735,885 | 21 109,49 | –,50 | $^4P_3 - {}^4P'_2$ | 9 |
| | | | $^4P_{1\,2\,3} - {}^4D_{1\,2\,3\,4}$ | | | |
| 4 | 6 | 4430,185 | 22 566,11 | –,13 | $^4P_1 - {}^4D_2$ | 5 |
| 8 | 9 | 4425,995 | 22 587,23 | –,26 | $^4P_2 - {}^4D_3$ | 7 |
| 6 | 6 | 4379,657 | 22 826,44 | –,45 | $^4P_1 - {}^4D_1$ | 5 |
| 10 | 10 | 4348,062 | 22 992,30 | –,30 | $^4P_3 - {}^4D_4$ | 10 |
| 8 | 6 | 4331,194 | 23 081,85 | –,83 | $^4P_2 - {}^4D_2$ | 5 |
| 5 | 3 | 4282,894 | 23 342,16 | –,15 | $^4P_2 - {}^4D_1$ | 3 |
| 8 | 6 | 4266,524 | 23 431,71 | –,66 | $^4P_3 - {}^4D_3$ | 7 |
| 5 | 1 | 4178,344 | 23 926,21 | –,23 | $^4P_3 - {}^4D_2$ | 2 |
| | | | $^4P_{1\,2\,3} - {}^4S_2$ | | | |
| 10 | 7 | 3928,599 | 25 447,20 | –,18 | $^4P_1 - {}^4S_2$ | 4 |
| 10 | 8 | 3850,565 | 25 962,88 | –,88 | $^4P_2 - {}^4S_2$ | 6 |
| 10 | 9 | 3729,300 | 26 807,09 | –,28 | $^4P_3 - {}^4S_2$ | 7 |
| | | | $^4D'_{1\,2\,3\,4} - {}^4P_{1\,2\,3}$ | | | |
| 2 | 2 | 4460,512 | 22 412,69 | –,55 | $^4D'_2 - {}^4P_3$ | 3 |
| 2 | 4 | 4431,002 | 22 561,95 | 2,17 | $^4D'_3 - {}^4P_3$ | 4 |
| 2 | 1 | 4420,943 | 22 613,14 | –,27 | $^4D'_1 - {}^4P_2$ | 4 |
| 6 | 5 | 4400,986 | 22 715,81 | 6,15 | $^4D'_4 - {}^4P_3$ | 5 |
| 5 | 3 | 4400,101 | 22 720,39 | –,30 | $^4D'_2 - {}^4P_2$ | 4 |
| 6 | 4 | 4371,334 | 22 869,90 | –,92 | $^4D'_3 - {}^4P_2$ | 6 |
| 5 | 4 | 4352,198 | 22 970,46 | –,57 | $^4D'_1 - {}^4P_1$ | 3 |
| 3 | 3 | 4332,035 | 23 077,37 | –,60 | $^4D'_2 - {}^4P_1$ | 5 |
| | | | $^4D'_{1\,2\,3\,4} - {}^4D_{1\,2\,3\,4}$ | | | |
| 6 | 2 | 4038,816 | 24 752,76 | –,72 | $^4D'_3 - {}^4D_4$ | 2 |
| 8 | 6 | 4013,852 | 24 906,71 | –,70 | $^4D'_4 - {}^4D_4$ | 4 |
| 6 | 2 | 3992,046 | 25 012,75 | –,46 | $^4D'_2 - {}^4D_3$ | 2 |
| 4 | 4 | 3968,346 | 25 192,32 | –,08 | $^4D'_3 - {}^4D_3$ | 3 |
| 6 | 4 | 3944,259 | 25 346,16 | –,08 | $^4D'_4 - {}^4D_3$ | 6* |
| 5 | 2 | 3931,232 | 25 430,14 | –,00 | $^4D'_1 - {}^4D_2$ | 2 |
| 8 | 3 | 3914,781 | 25 537,01 | –,03 | $^4D'_2 - {}^4D_2$ | 3 |
| 8 | 4 | 3891,978 | 25 686,62 | –,65 | $^4D'_3 - {}^4D_2$ | 1 |
| 6 | 2 | 3891,400 | 25 690,44 | –,32 | $^4D'_1 - {}^4D_1$ | 1 |
| 8 | 3 | 4875,256 | 25 797,49 | –,35 | $^4D'_2 - {}^4D_1$ | 3 |

* Koinzidenz?

3. Das theoretische Termschema. Das theoretische Termschema sieht bekanntlich nach Hund wie folgt aus:

Argon II (Tiefe Terme).

| Elektronenkonfiguration | | | | | | | | | | | | Basisterm: $^3P$* (Ar III) | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | | | | | | | Terme | |
| $n_k$ | 1 s | 2 s | 2 p | 3 s | 3 p | 3 d | 4 s | 4 p | 4 d | 4 f | 5 s | Quartett | Dublett |
| | 2 | 2 | 6 | 2 | 5 | | | | | | | | $P$ |
| | 2 | 2 | 6 | 2 | 4 | 1 | | | | | | $F\ D\ P$ | $F\ D\ P$ |
| | 2 | 2 | 6 | 2 | 4 | | 1 | | | | | $P$ | $P$ |
| | 2 | 2 | 6 | 2 | 4 | | | 1 | | | | $D\ P$ | $D\ P\ S$ |
| | 2 | 2 | 6 | 2 | 4 | | | | 1 | | | $F\ D\ P$ | $F\ D\ P$ |

4. Termtabelle. Analogie mit Ne II. Die folgende Tabelle zeigt die Analogie zwischen Ne II und Ar II:

| Neon II | | | | | Argon II | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Exper. Term | Termwerte | Termdifferenz | Atomkonfiguration | Theor. Term | Termwerte | Termdifferenz | Atomkonfiguration | Theor. Term |
| $^4P_3$ | 112 500,0 | 517,8 | $(s^2p^4).3s$ | $3s\,^4P_3$ | 100 000,00** | 844,40 | $(s^2p^4).4s$ | $4s\,^4P_3$ |
| $^4P_2$ | 111 982,2 | 299,1 | | $3s\,^4P_2$ | 99 155,60 | 515,70 | | $4s\,^4P_2$ |
| $^4P_1$ | 111 683,1 | | | $3s\,^4P_1$ | 98 639,90 | | | $4s\,^4P_1$ |
| $^4P'_3$ | 85 438,2 | 222,6 | $(s^2p^4).3p$ | $3p\,^4P_3$ | 79 198,25 | 307,75 | $(s^2p^4).4p$ | $4p\,^4P_3$ |
| $^4P'_2$ | 85 215,6 | 182,5 | | $3p\,^4P_2$ | 78 890,50 | 357,30 | | $4p\,^4P_2$ |
| $^4P'_1$ | 85 033,1 | | | $3p\,^4P_1$ | 78 533,20 | | | $4p\,^4P_1$ |
| $^4D_4$ | 82 522,2 | 337,3 | | $3p\,^4D_4$ | 77 007,70 | 439,36 | | $4p\,^4D_4$ |
| $^4D_3$ | 82 184,9 | 249,7 | | $3p\,^4D_3$ | 76 568,34 | 494,57 | | $4p\,^4D_3$ |
| $^4D_2$ | 81 935,2 | 144,1 | | $3p\,^4D_2$ | 76 073,77 | 260,31 | | $4p\,^4D_2$ |
| $^4D_1$ | 81 791,1 | | | $3p\,^4D_1$ | 75 813,45 | | | $4p\,^4D_1$ |
| $^4S_2$ | 78 678,0 | | | $3p\,^4S_2$ | 73 192,72 | | | $4p\,^4S_2$ |
| $^4D'_4$ | 52 493,9 | 81,5 | $(s^2p^4).3d$ | $3d\,^4D_4$ | 101 914,40 | 153,98 | $(s^2p^4).3d$ | $3d\,^4D_4$ |
| $^4D'_3$ | 52 412,4 | 106,2 | | $3d\,^4D_3$ | 101 760,42 | 149,62 | | $3d\,^4D_3$ |
| $^4D'_2$ | 52 306,2 | 98,3 | | $3d\,^4D_2$ | 101 610,80 | 107,03 | | $3d\,^4D_2$ |
| $^4D'_1$ | 52 207,9 | | | $3d\,^4D_1$ | 101 503,77 | | | $3d\,^4D_1$ |

Es ist interessant zu bemerken, daß der Kombination $^4P_1 - {}^4P'_1$ in den drei analogen Spektren F I, Ne II und Ar II die schwächste Linie der $^4(P\,P')$-Gruppe entspricht. Im Falle von F I war die Linie auf Grund

* Auch sind Terme von den metastabilen Zuständen $^1D$ und $^1S$ möglich.

** Angenommene Werte. Alle Termwerte von Ar II sind hierauf bezogen.

unserer Analyse von F I vorausgesagt und auch wirklich später von H. Dingle* beobachtet. Im Falle von Ar II fehlt die Linie bei Kayser, ist aber von Eder und Valenta und L. Bloch, E. Bloch und G. Déjardin beobachtet. Auch auf unseren Aufnahmen ist die Linie sehr deutlich wahrnehmbar. Weiter muß bemerkt werden, daß der $^4P'$-Term auch in Ar II, wie in F I und Ne II tiefer liegt als $^4D$ und auch hier ein abweichendes Intervallverhältnis hat.

Amsterdam, Physik. Institut „Physica“ d. Univ., 4. März 1928.

---

* H. Dingle, Proc. Roy. Soc. London **113**, 323, 1926.

# Bemerkungen zur Frage der großen Wirkungsquerschnitte bei der Wechselwirkung artgleicher Atome.

Von **Wilhelm Schütz** in Tübingen.

(Eingegangen am 30. Januar 1928.)

**Bemerkungen zur Entwicklung des Problems der anomal großen Wirkungsquerschnitte bei Stößen zweiter Art zwischen artgleichen Atomen. Vergleich der Methoden, die zur Bestimmung dieser Querschnitte bei Hg-Dampf im Magnetfeld benutzt worden sind, auf der Grundlage der neueren Erfahrung über die Struktur und den Zeemaneffekt der Resonanzlinie 2537.**

Veranlaßt durch eine kürzlich erschienene Abhandlung von W. Orthmann und P. Pringsheim*, erlaube ich mir zur Frage der großen Wirkungsquerschnitte (WQ) und zu der Einordnung meiner Arbeiten in die Entwicklung dieses Problems folgende Bemerkungen, um unzutreffender Darstellung in der Literatur entgegenzutreten.

In einer ersten hierher gehörenden Arbeit aus dem Jahre 1925** habe ich, gestützt auf die überraschenden Ergebnisse meiner Beobachtungen bei Stößen zweiter Art mit artgleichen Atomen, die Vorstellung einer erhöhten Wechselwirkung artgleicher Atome im Vergleich mit artfremden entwickelt und dieser Vorstellung durch Einführung von Empfindlichkeitsfaktoren (EF) in den gaskinetischen Stoßzahlansatz Ausdruck gegeben. In dieser Arbeit wird die erhöhte Wechselwirkung als Resonanzeffekt gedeutet und zum Vergleich auf das Analogon zweier abgestimmter Stimmgabeln hingewiesen (S. 275). Um eine Abschätzung für den Maximalwert des EF zu erhalten, wurde — was seither von anderen Seiten auch geschehen ist — auf die Depolarisation der Resonanzstrahlung außerhalb eines Magnetfeldes zurückgegriffen mit folgendem Ergebnis (S. 275): „Es erscheint jedoch mit Rücksicht auf den im allgemeinen beobachteten hohen Polarisationsgrad der Resonanzstrahlung fraglich, ob der EF für artgleiche Atome außerhalb eines Magnetfeldes wesentlich größer ist, als der von uns unter den oben näher beschriebenen Versuchsbedingungen ermittelte“. Ich stützte mich dabei auf die vorliegenden Angaben von Wood über die Polarisation der Resonanzstrahlung des Hg. In zeitlich später veröffentlichter Arbeit hat v. Keussler für Hg gezeigt, daß die alten Angaben über den Polarisationsgrad ungenau sind. Damit wurde meiner

* W. Orthmann und P. Pringsheim, ZS. f. Phys. **46**, 130, 1927.
** W. Schütz, ZS. f. Phys. **35**, 260, 1925 (l. c. I).

[illegible] über die maximale Größe der EFen die Unterlage entzogen: [illegible] die bisher unerklärt gebliebene Depolarisation mit der [illegible] ungleicher Atome in Zusammenhang zu bringen. [illegible] Das trifft auch für die Deutung der Beobachtungen von [illegible]* und Hanle** über die Depolarisation der Resonanzstrahlung des [illegible] zu. Daraus geht hervor, daß meine Arbeit keineswegs nur [illegible] Zusammenstellung einer Anzahl von Prozessen enthält, bei denen [illegible] normal großen Wirkungsradien auftreten (vgl. Orthmann und Pringsheim, S. 165), sondern vor allem den ersten und entscheidenden experimentellen Nachweis für deren Vorhandensein erbrachte. Darüber hinaus konnte von dem neuen Gesichtspunkt aus eine Reihe bis dahin unerklärt gebliebener Prozesse erklärt werden, was sich bisher in guter Weise bewährt hat. Der von Orthmann und Pringsheim vermißte Hinweis auf den Zusammenhang zwischen EFen und Größe der auszugleichenden Energiedifferenz ist deutlich an mehreren Stellen zum Ausdruck gebracht, besonders darin, daß ich den Begriff des E-Faktors, vereinigt mit dem Begriff der „Ausbeutezahlen", erweitert ausgesprochen habe als E-Funktion, „mit einem Maximum im Falle des quantitativen Austausches der Quantenenergie von Atom zu Atom bzw. Molekül" (S. 273/274).

Meine Versuchsergebnisse waren einer sachlichen Kritik, in dem das Gesamtgebiet umfassenden Aufsatz von J. Franck*** „Der Wirkungsquerschnitt bei atomeren Stoßprozessen" ausgesetzt. Diese erstreckte sich darauf, daß sich keine Abhängigkeit der EFen von der Größe der auszugleichenden Energiedifferenz ergeben hatte. Franck sieht in der von Wood**** erkannten Feinstruktur der Resonanzlinie 2537 die Ursache für dieses experimentelle Ergebnis. Als wichtig für die weitere Diskussion kommt hinzu, daß jede der fünf Feinstrukturkomponenten für sich im Zeemaneffekt aufspaltet, wie McNair† nachgewiesen hat. Ohne daß in meiner Arbeit (l. c. I) besonders darauf hingewiesen wurde, war die Auswahl der Magnetfelder mit Rücksicht auf die Beobachtungen von Malinowski†† über die Struktur der Linie 2537 erfolgt, und mit dem Beobachter wurde angenommen, daß die Feinstruktur im Paschen-

* G. Datta, ZS. f. Phys. 37, 625, 1926.
** W. Hanle, ebenda 41, 164, 1927.
*** J. Franck, Naturwissensch. 14, 211, 1926.
**** R. W. Wood, Phil. Mag. 50, 761, 1925.
† McNair, Proc. of Nat. Ac. 13, 430, 1927.
†† A. v. Malinowski, Ann. d. Phys. 44, 935, 1914.

Backeffekt aufgeht und alsdann eine normale $^3/_2$-Aufspaltung erfolgt. Nach Malinowskis Beobachtungen konnte man von 9000 Gauß an diese normalen Verhältnisse erwarten. Entsprechend ist die Mehrzahl meiner Beobachtungen bei dieser Feldstärke ausgeführt worden, diejenigen bei 2000 und 18000 Gauß dienten der vorläufigen Orientierung. Die in Aussicht gestellte systematische Fortführung meiner Arbeit konnte jedoch aus äußeren Gründen erst jetzt aufgenommen werden.

V. v. Keussler* vergleicht den selbst gemessenen EF mit dem von mir angegebenen Faktor und bemerkt, daß dieser „unter gleichen Bedingungen" erhaltene Faktor sicher zu klein sei. Orthmann und Pringsheim schließen sich dieser Meinung an. Demgegenüber ist zu sagen, daß von einer Gleichheit der Versuchsbedingungen bei v. Keussler und mir kaum gesprochen werden kann, infolgedessen kann a priori keine Übereinstimmung der Faktoren erwartet werden. v. Keussler mißt das Verhältnis der parallel und senkrecht zu den Kraftlinien polarisierten Emission einer Resonanzlampe im Magnetfeld, wenn mit parallel polarisierter Linie 2537 einer wassergekühlten Quecksilberbogenlampe angeregt wird. Nach Mc Nair ist der Polarisationsgrad jedoch wesentlich durch die eine — im Magnetfeld verschobene — der fünf Feinstrukturkomponenten bedingt und damit von deren Breite und der Intensitätsverteilung in der anregenden Linie abhängig. Es bedarf somit nicht notwendig der Stöße zweiter Art, um eine Änderung des Polarisationsgrades mit wachsender Dampfdichte zu erzielen; entsprechend sind die aus der Änderung berechneten EFen für Stöße zweiter Art unsicher. Mir diente eine primäre Resonanzlampe als Lichtquelle und ich bediente mich der Absorptionsanalyse in einer Form, die nur auf Frequenzbereiche und nicht auf Polarisationsrichtungen reagiert, und zwar als „Kompensationsmethode", so daß nur die Intensität der frequenzverschobenen Zeemankomponenten als „depolarisierte" Intensität gemessen wurde. Die Zurückführung dieser „Depolarisation" auf Stöße zweiter Art ist auch in unserem Falle durch das anomale Verhalten der einen Feinstrukturkomponente erschwert. Da die erregende Linie jedoch schmal ist, wird diese störende Komponente bei 9000 Gauß nicht angeregt, so daß meine Versuchsergebnisse dadurch nicht gefälscht sein können; für die Beobachtungen bei 2000 und 18000 Gauß dagegen läßt sich der störende Einfluß nicht mit Sicherheit ausschließen. Von dieser Komplikation

---

* V. v. Keussler, Ann. d. Phys. **82**, 793, 1927.

abgesehen, kann die „depolarisierte" Intensität wegen der Feinstruktur und ihres charakteristischen Zeemaneffektes zu klein gemessen sein (Übereinanderlagerung von $\pi$- und $\sigma$-Komponenten*); weiterhin muß aus den gleichen Gründen die Zuordnung zwischen Größe der depolarisierten Intensität und Zeemanaufspaltung verwischt werden, wie es dem vorläufigen experimentellen Ergebnis entspricht.

Die Methode ist zum Nachweis der Existenz und zur Bestimmung der Größenordnung anomal großer Wirkungsquerschnitte bei Stößen zweiter Art besonders geeignet und die gefundene Größenordnung des EF 33 steht durchaus nicht im Widerspruch mit der v. Keusslerschen Bestimmung, die ebenfalls nur die Größenordnung festlegen kann. Im übrigen erfolgte die Wahl meiner Methode mit Rücksicht auf das unmittelbare Ziel der Arbeit — Stöße zweiter Art zwischen artgleichen Atomen — und nicht danach wird sie mit Rücksicht auf eine der verschiedenen Nutzanwendungen — in diesem Falle Depolarisation der Resonanzstrahlung — hätte sein können. Der EF 33 wurde für den Übergang $2\,^3P_1\ (m = 0) \rightarrow 2\,^3P_1\ (m = \pm 1)$ für Hg experimentell bestimmt. Von der Erwartung ausgehend, das mindestens ebensoviel Stöße in den gleichen Zustand $m = 0$ zurückführen — die in meiner Anordnung allerdings nicht beobachtet werden konnten und sollten —, wurde als Empfindlichkeitsfaktor für die gesamte Wechselwirkung der Hg-Atome aufeinander die Größe 66 angegeben (S. 264) und zur Berechnung der Depolarisation im magnetfeldfreien Raum auf S. 269 herangezogen.

Auf den Zusammenhang zwischen der anomal großen Linienverbreiterung durch Dampfdichteerhöhung und der Wechselwirkung artgleicher Atome wurde nach Beobachtungen von W. Gerlach und W. Schütz** zuerst in der zitierten Arbeit*** hingewiesen. Es ist sehr befriedigend, daß der von Orthmann und Pringsheim aus der Verbreiterung der Hg-Resonanzlinie durch Dampfdichteerhöhung gefolgerte EF 100 die Größenordnung wiederum aufs beste bestätigt. Im übrigen kann dieser Zusammenhang nur zu qualitativen Ergebnissen führen, solange der gesetzmäßige Zusammenhang zwischen Linienbreite oder

---

* In systematischer Abhängigkeit von der Feldstärke gemessen, sollte man wegen der annähernden Äquidistanz der Feinstrukturkomponenten ein periodisches Schwanken der Größe der „depolarisierten" Intensität und entsprechend der EFen erwarten.

** W. Gerlach und W. Schütz, Naturwissensch. **11**, 637, 1923.

*** W. Schütz, l. c. 272 und ZS. f. Phys. **38**, 879, 1926.



Gesamtabsorption und Dampfdichte unbekannt ist. Die in beiden Fällen verschiedene Linienform macht den quantitativen Vergleich einer dampfdichteverbreiterten Linie mit einer fremdgasverbreiterten Linie unmöglich. Darauf wurde in einer weiteren Arbeit*, die sich speziell mit der Linienverbreiterung befaßt, ausdrücklich hingewiesen. Die formell sich aus den Beobachtungen ergebende Proportionalität der Halbwertbreite mit der Wurzel aus der Dampfdichte wurde mit allem ausführlich begründeten Vorbehalt wiedergegeben; außerdem ist diese Proportionalität mit $\sqrt{p}$ nur in dem Übergangsgebiet, wo natürliche Breite und Dampfdichteverbreiterung von gleicher Größe sind, vorhanden, ein weiterer Umstand, der die Zuordnung zwischen Halbwertsbreite und Dampfdichte hypothetisch macht. Aus diesen Gründen wurde von einer Begründung für die Abweichung von der Linearität, wie sie von Orthmann und Pringsheim versucht wird und auch im hiesigen Institut diskutiert wurde, abgesehen. Außer den prinzipiellen Bedenken sprechen dagegen die von L. Mensing* entwickelte Theorie, die eine direkte Proportionalität mit der Dampfdichte erwarten läßt, und die von B. Trumpy veröffentlichten Beobachtungen (vgl. l. c. II, S. 60 ff.).

Was die theoretische Behandlung der erhöhten Wechselwirkung artgleicher Atome betrifft, so sind als erste die Arbeiten von L. Mensing** und J. Holtsmark*** zu nennen, die während der Drucklegung meiner ersten Arbeit erschienen sind, und das spezielle Problem der Verbreiterung der Absorptionslinie durch Dampfdichte ähnlich meiner Vorstellung auf einen Kommensurabilitätseffekt bzw. Resonanzeffekt zurückführen. Die später erschienene Arbeit von L. Nordheim**** lieferte theoretisch begründete Gesichtspunkte, die auch bei der Stoßanregung von Atomen einen Resonanzeffekt erwarten lassen, wie er zuvor von mir experimentell gefunden und gedeutet worden war.

Zusammenfassend stelle ich fest:

1. Die von mir im Jahre 1925 veröffentlichte Arbeit (l. c. I) erbrachte den ersten und entscheidenden experimentellen Nachweis für das Vorhandensein anomal großer Wirkungsquerschnitte bei der Wechselwirkung artgleicher Atome und ihre Deutung als Resonanzeffekt.

---

* W. Schütz, ZS. f. Phys. **45**, 30, 1927 (zitiert als l. c. II).
** L. Mensing, ebenda **34**, 611, 1925.
*** J. Holtsmark, ebenda **34**, 722, 1925.
**** L. Nordheim, ebenda **36**, 496, 1926.

2. Die benutzte Methode lieferte — im Gegensatz zu anderen Methoden — ohne Zuhilfenahme wesentlicher theoretischer Voraussetzungen die richtige Größenordnung der Empfindlichkeitsfaktoren bei der Wechselwirkung der Hg-Atome aufeinander. Bestätigung durch V. v. Keussler (l. c.) und W. Orthmann und P. Pringsheim (l. c.)

3. Die aus der Tatsache der erhöhten Wechselwirkung artgleicher Atome folgenden Nutzanwendungen wurden im wesentlichen bereits damals an dem vorliegenden experimentellen Material gezogen.

Tübingen, Physikalisches Institut, 27. Januar 1928.

# Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente.

Von **E. Fermi** in Rom.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 23. Februar 1928.)

Bei einem schweren Atom können die Elektronen als eine Art Atmosphäre um den Kern betrachtet werden, welche sich in einem Zustand vollständiger Entartung befindet. Man kann die Verteilung der Elektronen um den Kern angenähert durch eine statistische Methode berechnen; diese wird auf die Theorie der Bildung der Elektronengruppen im Atom angewendet. Die Übereinstimmung mit der Erfahrung ist befriedigend.

§ 1. Zweck der vorliegenden Arbeit ist, einige Ergebnisse über die Verteilung der Elektronen in einem schweren Atom darzustellen, die man durch eine statistische Betrachtung der Elektronen im Atom erreichen kann; mit anderen Worten werden in dieser Arbeit die Elektronen als ein Elektronengas um den Kern betrachtet.

Man kann leicht ersehen, daß die Dichte dieses Gases so groß ist, daß es sich bei praktisch erreichbaren Temperaturen immer in einem Zustand vollständiger Entartung befindet, so daß man für seine Berechnung die vom Verfasser* vorgeschlagene, auf das Paulische Exklusionsprinzip beruhende Statistik anwenden muß. Dadurch wird sowohl die Elektronenverteilung um den Kern wie auch ihre Geschwindigkeitsverteilung bei nicht allzu großen Temperaturen temperaturunabhängig, wie es sein soll.

In § 2 werden wir die Dichte des Elektronengases als Funktion der Entfernung $r$ vom Kern und der Atomnummer $Z$ berechnen; dadurch wird natürlich auch der Verlauf des elektrischen Potentials im Innern des Atoms bestimmt. In § 3 wird die Anzahl der Elektronen im Atom berechnet, welche ein vorgegebenes Impulsmoment, d. h. eine vorgegebene azimutale Quantenzahl $k$ haben. Es ergibt sich, daß Elektronen mit einer gegebenen azimutalen Quantenzahl im normalen Zustand des Atoms erst bei einem gewissen Werte von $Z$ erscheinen; diese Werte von $Z$ zeigen die Stellen des periodischen Systems an, für welche eine Anomalie des Systems beginnt. In § 4 werden die theoretischen Ergebnisse mit der Erfahrung über das periodische System verglichen.

§ 2. Um die Verteilung der Elektronen zu berechnen, müssen wir zuerst die Beziehung zwischen der Dichte $n$ der Elektronen und dem

* ZS. f. Phys. **36**, 902, 1926.



unserer Analyse von F I vorausgesagt und auch wirklich später von H. Dingle* beobachtet. Im Falle von Ar II fehlt die Linie bei Kayser, ist aber von Eder und Valenta und L. Bloch, E. Bloch und G. Déjardin beobachtet. Auch auf unseren Aufnahmen ist die Linie sehr deutlich wahrnehmbar. Weiter muß bemerkt werden, daß der $^4P'$-Term auch in Ar II, wie in F I und Ne II tiefer liegt als $^4D$ und auch hier ein abweichendes Intervallverhältnis hat.

Amsterdam, Physik. Institut „Physica" d. Univ., 4. März 1928.

---

* H. Dingle, Proc. Roy. Soc. London **113**, 323, 1926.

# Bemerkungen zur Frage der großen Wirkungsquerschnitte bei der Wechselwirkung artgleicher Atome.

Von **Wilhelm Schütz** in Tübingen.

(Eingegangen am 30. Januar 1928.)

**Bemerkungen zur Entwicklung des Problems der anomal großen Wirkungsquerschnitte bei Stößen zweiter Art zwischen artgleichen Atomen. Vergleich der Methoden, die zur Bestimmung dieser Querschnitte bei Hg-Dampf im Magnetfeld benutzt worden sind, auf der Grundlage der neueren Erfahrung über die Struktur und den Zeemaneffekt der Resonanzlinie 2537.**

Veranlaßt durch eine kürzlich erschienene Abhandlung von W. Orthmann und P. Pringsheim*, erlaube ich mir zur Frage der großen Wirkungsquerschnitte (WQ) und zu der Einordnung meiner Arbeiten in die Entwicklung dieses Problems folgende Bemerkungen, um unzutreffender Darstellung in der Literatur entgegenzutreten.

In einer ersten hierher gehörenden Arbeit aus dem Jahre 1925** habe ich, gestützt auf die überraschenden Ergebnisse meiner Beobachtungen bei Stößen zweiter Art mit artgleichen Atomen, die Vorstellung einer erhöhten Wechselwirkung artgleicher Atome im Vergleich mit artfremden entwickelt und dieser Vorstellung durch Einführung von Empfindlichkeitsfaktoren (EF) in den gaskinetischen Stoßzahlansatz Ausdruck gegeben. In dieser Arbeit wird die erhöhte Wechselwirkung als Resonanzeffekt gedeutet und zum Vergleich auf das Analogon zweier abgestimmter Stimmgabeln hingewiesen (S. 275). Um eine Abschätzung für den Maximalwert des EF zu erhalten, wurde — was seither von anderen Seiten auch geschehen ist — auf die Depolarisation der Resonanzstrahlung außerhalb eines Magnetfeldes zurückgegriffen mit folgendem Ergebnis (S. 275): „Es erscheint jedoch mit Rücksicht auf den im allgemeinen beobachteten hohen Polarisationsgrad der Resonanzstrahlung fraglich, ob der EF für artgleiche Atome außerhalb eines Magnetfeldes wesentlich größer ist, als der von uns unter den oben näher beschriebenen Versuchsbedingungen ermittelte". Ich stützte mich dabei auf die vorliegenden Angaben von Wood über die Polarisation der Resonanzstrahlung des Hg. In zeitlich später veröffentlichter Arbeit hat v. Keussler für Hg gezeigt, daß die alten Angaben über den Polarisationsgrad ungenau sind. Damit wurde meiner

* W. Orthmann und P. Pringsheim, ZS. f. Phys. **46**, 130, 1927.
** W. Schütz, ZS. f. Phys. **35**, 260, 1925 (l. c. I).

Vermutung über die maximale Größe der EFen die Unterlage entzogen; das Wesentliche aber, die bisher unerklärt gebliebene Depolarisation mit der erhöhten Wechselwirkung artgleicher Atome in Zusammenhang zu bringen, blieb erhalten. Das trifft auch für die Deutung der Beobachtungen von Datta* und Hanle** über die Depolarisation der Resonanzstrahlung des Na-Dampfes zu. Daraus geht hervor, daß meine Arbeit keineswegs nur „eine Zusammenstellung einer Anzahl von Prozessen enthält, bei denen solche anomal großen Wirkungsradien auftreten (vgl. Orthmann und Pringsheim, S. 165)", sondern vor allem den ersten und entscheidenden experimentellen Nachweis für deren Vorhandensein erbrachte. Darüber hinaus konnte von dem neuen Gesichtspunkt aus eine Reihe bis dahin unerklärt gebliebener Prozesse erklärt werden, was sich bisher in jeder Weise bewährt hat. Der von Orthmann und Pringsheim vermißte Hinweis auf den Zusammenhang zwischen EFen und Größe der auszugleichenden Energiedifferenz ist deutlich an mehreren Stellen zum Ausdruck gebracht, besonders darin, daß ich den Begriff des E-Faktors, vereinigt mit dem Begriff der „Ausbeutezahlen", erweitert ausgesprochen habe als E-Funktion, „mit einem Maximum im Falle des quantitativen Austausches der Quantenenergie von Atom zu Atom bzw. Molekül" (S. 273/274).

Meine Versuchsergebnisse waren einer sachlichen Kritik, in dem das Gesamtgebiet umfassenden Aufsatz von J. Franck*** „Der Wirkungsquerschnitt bei atomeren Stoßprozessen" ausgesetzt. Diese erstreckte sich darauf, daß sich keine Abhängigkeit der EFen von der Größe der auszugleichenden Energiedifferenz ergeben hatte. Franck sieht in der von Wood**** erkannten Feinstruktur der Resonanzlinie 2537 die Ursache für dieses experimentelle Ergebnis. Als wichtig für die weitere Diskussion kommt hinzu, daß jede der fünf Feinstrukturkomponenten für sich im Zeemaneffekt aufspaltet, wie McNair† nachgewiesen hat. Ohne daß in meiner Arbeit (l. c. I) besonders darauf hingewiesen wurde, war die Auswahl der Magnetfelder mit Rücksicht auf die Beobachtungen von Malinowski†† über die Struktur der Linie 2537 erfolgt, und mit dem Beobachter wurde angenommen, daß die Feinstruktur im Paschen-

* G. Datta, ZS. f. Phys. **37**, 625, 1926.
** W. Hanle, ebenda **41**, 164, 1927.
*** J. Franck, Naturwissensch. **14**, 211, 1926.
**** R. W. Wood, Phil. Mag. **50**, 761, 1925.
† McNair, Proc. of Nat. Ac. **13**, 430, 1927.
†† A. v. Malinowski, Ann. d. Phys. **44**, 935, 1914.

Backeffekt aufgeht und alsdann eine normale $^3/_2$-Aufspaltung erfolgt. Nach Malinowskis Beobachtungen konnte man von 9000 Gauß an diese normalen Verhältnisse erwarten. Entsprechend ist die Mehrzahl meiner Beobachtungen bei dieser Feldstärke ausgeführt worden, diejenigen bei 2000 und 18000 Gauß dienten der vorläufigen Orientierung. Die in Aussicht gestellte systematische Fortführung meiner Arbeit konnte jedoch aus äußeren Gründen erst jetzt aufgenommen werden.

V. v. Keussler* vergleicht den selbst gemessenen EF mit dem von mir angegebenen Faktor und bemerkt, daß dieser „unter gleichen Bedingungen" erhaltene Faktor sicher zu klein sei. Orthmann und Pringsheim schließen sich dieser Meinung an. Demgegenüber ist zu sagen, daß von einer Gleichheit der Versuchsbedingungen bei v. Keussler und mir kaum gesprochen werden kann, infolgedessen kann a priori keine Übereinstimmung der Faktoren erwartet werden. v. Keussler mißt das Verhältnis der parallel und senkrecht zu den Kraftlinien polarisierten Emission einer Resonanzlampe im Magnetfeld, wenn mit parallel polarisierter Linie 2537 einer wassergekühlten Quecksilberbogenlampe angeregt wird. Nach Mc Nair ist der Polarisationsgrad jedoch wesentlich durch die eine — im Magnetfeld verschobene — der fünf Feinstrukturkomponenten bedingt und damit von deren Breite und der Intensitätsverteilung in der anregenden Linie abhängig. Es bedarf somit nicht notwendig der Stöße zweiter Art, um eine Änderung des Polarisationsgrades mit wachsender Dampfdichte zu erzielen; entsprechend sind die aus der Änderung berechneten EFen für Stöße zweiter Art unsicher. Mir diente eine primäre Resonanzlampe als Lichtquelle und ich bediente mich der Absorptionsanalyse in einer Form, die nur auf Frequenzbereiche und nicht auf Polarisationsrichtungen reagiert, und zwar als „Kompensationsmethode", so daß nur die Intensität der frequenzverschobenen Zeemankomponenten als „depolarisierte" Intensität gemessen wurde. Die Zurückführung dieser „Depolarisation" auf Stöße zweiter Art ist auch in unserem Falle durch das anomale Verhalten der einen Feinstrukturkomponente erschwert. Da die erregende Linie jedoch schmal ist, wird diese störende Komponente bei 9000 Gauß nicht angeregt, so daß meine Versuchsergebnisse dadurch nicht gefälscht sein können; für die Beobachtungen bei 2000 und 18000 Gauß dagegen läßt sich der störende Einfluß nicht mit Sicherheit ausschließen. Von dieser Komplikation

* V. v. Keussler, Ann. d. Phys. 82, 793, 1927.

abgesehen, kann die „depolarisierte“ Intensität wegen der Feinstruktur und ihres charakteristischen Zeemaneffektes zu klein gemessen sein (Übereinanderlagerung von $\pi$- und $\sigma$-Komponenten*); weiterhin muß aus den gleichen Gründen die Zuordnung zwischen Größe der depolarisierten Intensität und Zeemanaufspaltung verwischt werden, wie es dem vorläufigen experimentellen Ergebnis entspricht.

Die Methode ist zum Nachweis der Existenz und zur Bestimmung der Größenordnung anomal großer Wirkungsquerschnitte bei Stößen zweiter Art besonders geeignet und die gefundene Größenordnung des EF 33 steht durchaus nicht im Widerspruch mit der v. Keusslerschen Bestimmung, die ebenfalls nur die Größenordnung festlegen kann. Im übrigen erfolgte die Wahl meiner Methode mit Rücksicht auf das unmittelbare Ziel der Arbeit — Stöße zweiter Art zwischen artgleichen Atomen — und nicht danach wird sie mit Rücksicht auf eine der verschiedenen Nutzanwendungen — in diesem Falle Depolarisation der Resonanzstrahlung — hätte sein können. Der EF 33 wurde für den Übergang $2\,^3P_1\ (m = 0) \rightarrow 2\,^3P_1\ (m = \pm 1)$ für Hg experimentell bestimmt. Von der Erwartung ausgehend, das mindestens ebensoviel Stöße in den gleichen Zustand $m = 0$ zurückführen — die in meiner Anordnung allerdings nicht beobachtet werden konnten und sollten —, wurde als Empfindlichkeitsfaktor für die gesamte Wechselwirkung der Hg-Atome aufeinander die Größe 66 angegeben (S. 264) und zur Berechnung der Depolarisation im magnetfeldfreien Raum auf S. 269 herangezogen.

Auf den Zusammenhang zwischen der anomal großen Linienverbreiterung durch Dampfdichteerhöhung und der Wechselwirkung artgleicher Atome wurde nach Beobachtungen von W. Gerlach und W. Schütz** zuerst in der zitierten Arbeit*** hingewiesen. Es ist sehr befriedigend, daß der von Orthmann und Pringsheim aus der Verbreiterung der Hg-Resonanzlinie durch Dampfdichteerhöhung gefolgerte E F 100 die Größenordnung wiederum aufs beste bestätigt. Im übrigen kann dieser Zusammenhang nur zu qualitativen Ergebnissen führen, solange der gesetzmäßige Zusammenhang zwischen Linienbreite oder

* In systematischer Abhängigkeit von der Feldstärke gemessen, sollte man wegen der annähernden Äquidistanz der Feinstrukturkomponenten ein periodisches Schwanken der Größe der „depolarisierten“ Intensität und entsprechend der EFen erwarten.

** W. Gerlach und W. Schütz, Naturwissensch. **11**, 637, 1923.

*** W. Schütz, l. c. 272 und ZS. f. Phys. **38**, 879, 1926.



Gesamtabsorption und Dampfdichte unbekannt ist. Die in beiden Fällen verschiedene Linienform macht den quantitativen Vergleich einer dampfdichteverbreiterten Linie mit einer fremdgasverbreiterten Linie unmöglich. Darauf wurde in einer weiteren Arbeit*, die sich speziell mit der Linienverbreiterung befaßt, ausdrücklich hingewiesen. Die formell sich aus den Beobachtungen ergebende Proportionalität der Halbwertbreite mit der Wurzel aus der Dampfdichte wurde mit allem ausführlich begründeten Vorbehalt wiedergegeben; außerdem ist diese Proportionalität mit $\sqrt{p}$ nur in dem Übergangsgebiet, wo natürliche Breite und Dampfdichteverbreiterung von gleicher Größe sind, vorhanden, ein weiterer Umstand, der die Zuordnung zwischen Halbwertsbreite und Dampfdichte hypothetisch macht. Aus diesen Gründen wurde von einer Begründung für die Abweichung von der Linearität, wie sie von Orthmann und Pringsheim versucht wird und auch im hiesigen Institut diskutiert wurde, abgesehen. Außer den prinzipiellen Bedenken sprechen dagegen die von L. Mensing* entwickelte Theorie, die eine direkte Proportionalität mit der Dampfdichte erwarten läßt, und die von B. Trumpy veröffentlichten Beobachtungen (vgl. l. c. II, S. 60 ff.).

Was die theoretische Behandlung der erhöhten Wechselwirkung artgleicher Atome betrifft, so sind als erste die Arbeiten von L. Mensing** und J. Holtsmark*** zu nennen, die während der Drucklegung meiner ersten Arbeit erschienen sind, und das spezielle Problem der Verbreiterung der Absorptionslinie durch Dampfdichte ähnlich meiner Vorstellung auf einen Kommensurabilitätseffekt bzw. Resonanzeffekt zurückführen. Die später erschienene Arbeit von L. Nordheim**** lieferte theoretisch begründete Gesichtspunkte, die auch bei der Stoßanregung von Atomen einen Resonanzeffekt erwarten lassen, wie er zuvor von mir experimentell gefunden und gedeutet worden war.

Zusammenfassend stelle ich fest:

1. Die von mir im Jahre 1925 veröffentlichte Arbeit (l. c. I) erbrachte den ersten und entscheidenden experimentellen Nachweis für das Vorhandensein anomal großer Wirkungsquerschnitte bei der Wechselwirkung artgleicher Atome und ihre Deutung als Resonanzeffekt.

* W. Schütz, ZS. f. Phys. **45**, 30, 1927 (zitiert als l. c. II).
** L. Mensing, ebenda **34**, 611, 1925.
*** J. Holtsmark, ebenda **34**, 722, 1925.
**** L. Nordheim, ebenda **36**, 496, 1926.

2. Die benutzte Methode lieferte — im Gegensatz zu anderen Methoden — ohne Zuhilfenahme wesentlicher theoretischer Voraussetzungen die richtige Größenordnung der Empfindlichkeitsfaktoren bei der Wechselwirkung der Hg-Atome aufeinander. Bestätigung durch V. v. Keussler (l. c.) und W. Orthmann und P. Pringsheim (l. c.)

3. Die aus der Tatsache der erhöhten Wechselwirkung artgleicher Atome folgenden Nutzanwendungen wurden im wesentlichen bereits damals an dem vorliegenden experimentellen Material gezogen.

Tübingen, Physikalisches Institut, 27. Januar 1928.

# Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente.

Von **E. Fermi** in Rom.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 23. Februar 1928.)

**Bei einem schweren Atom können die Elektronen als eine Art Atmosphäre um den Kern betrachtet werden, welche sich in einem Zustand vollständiger Entartung befindet. Man kann die Verteilung der Elektronen um den Kern angenähert durch eine statistische Methode berechnen; diese wird auf die Theorie der Bildung der Elektronengruppen im Atom angewendet. Die Übereinstimmung mit der Erfahrung ist befriedigend.**

§ 1. Zweck der vorliegenden Arbeit ist, einige Ergebnisse über die Verteilung der Elektronen in einem schweren Atom darzustellen, die man durch eine statistische Betrachtung der Elektronen im Atom erreichen kann; mit anderen Worten werden in dieser Arbeit die Elektronen als ein Elektronengas um den Kern betrachtet.

Man kann leicht ersehen, daß die Dichte dieses Gases so groß ist, daß es sich bei praktisch erreichbaren Temperaturen immer in einem Zustand vollständiger Entartung befindet, so daß man für seine Berechnung die vom Verfasser* vorgeschlagene, auf das Paulische Exklusionsprinzip beruhende Statistik anwenden muß. Dadurch wird sowohl die Elektronenverteilung um den Kern wie auch ihre Geschwindigkeitsverteilung bei nicht allzu großen Temperaturen temperaturunabhängig, wie es sein soll.

In § 2 werden wir die Dichte des Elektronengases als Funktion der Entfernung $r$ vom Kern und der Atomnummer $Z$ berechnen; dadurch wird natürlich auch der Verlauf des elektrischen Potentials im Innern des Atoms bestimmt. In § 3 wird die Anzahl der Elektronen im Atom berechnet, welche ein vorgegebenes Impulsmoment, d. h. eine vorgegebene azimutale Quantenzahl $k$ haben. Es ergibt sich, daß Elektronen mit einer gegebenen azimutalen Quantenzahl im normalen Zustand des Atoms erst bei einem gewissen Werte von $Z$ erscheinen; diese Werte von $Z$ zeigen die Stellen des periodischen Systems an, für welche eine Anomalie des Systems beginnt. In § 4 werden die theoretischen Ergebnisse mit der Erfahrung über das periodische System verglichen.

§ 2. Um die Verteilung der Elektronen zu berechnen, müssen wir zuerst die Beziehung zwischen der Dichte $n$ der Elektronen und dem

* ZS. f. Phys. **36**, 902, 1926.



elektrischen Potential $V$ aufstellen. Die potentielle Energie eines Elektrons ist $-eV$; nach der klassischen Statistik würde also die Dichte proportional zu $e^{eV/kT}$ sein. Nach der auf dem Paulischen Prinzip beruhenden Statistik wird die Beziehung zwischen Dichte und Potential die folgende (man soll dabei dem doppelten statistischen Gewichte der Elektronen Rechnung tragen):

$$n = 2\frac{(2\pi m k T)^{3/2}}{h^3} F(\alpha e^{eV/kT}), \tag{1}$$

wo $\alpha$ eine Konstante darstellt; die Funktion $F$ hat für unseren Fall (vollständige Entartung) folgenden asymptotischen Ausdruck:

$$F(A) = \frac{4}{3\sqrt{\pi}} (\log A)^{3/2}.$$

Wir finden deshalb

$$n = \frac{2^{9/2}\pi m^{3/2} e^{3/2}}{3 h^3} v^{3/2}, \tag{2}$$

wo gesetzt wurde:

$$v = V + \frac{kT}{e}\log\alpha, \tag{3}$$

d. h. $v$ stellt, bis auf eine additive Konstante, das Potential dar.

Nun ist die elektrische Dichte $-ne$, so daß wir für das Potential folgende Differentialgleichung finden:

$$\Delta v = 4\pi n e = \frac{2^{13/2}\pi^2 m^{3/2} e^{5/2}}{3 h^3} v^{3/2}. \tag{4}$$

Da $v$ in unserem Falle eine Funktion der Entfernung $r$ vom Kerne ist, wird vorige Gleichung

$$\frac{d^2 v}{d r^2} + \frac{2}{r}\frac{d v}{d r} = \frac{2^{13/2}\pi^2 m^{3/2} e^{5/2}}{3 h^3} v^{3/2}. \tag{5}$$

Nun ist aber das Potential in der Nähe des Kernes, wo die Elektronenabschirmung verschwindet, gleich $Ze/r$, so daß man hat:

$$\lim_{r=0} r v = Z e. \tag{6}$$

Weiter hat man

$$\int n\, d\tau = Z,$$

$d\tau$ = Volumenelement, da die Gesamtzahl der Elektronen $Z$ ist. Setzt man in dieser Gleichung den Ausdruck (2) für $n$ und $d\tau = 4\pi r^2 dr$, so findet man

$$\frac{2^{13/2}\pi^2 m^{3/2} e^{5/2}}{3 h^3}\int_0^\infty v^{3/2} r^2\, dr = Z e. \tag{7}$$

Das Potential $v$ wird also durch die Differentialgleichung (5) mit den Bedingungen (6) und (7) bestimmt. Man kann diese Gleichungen vereinfachen, indem man $r$ und $v$ durch zwei andere Variable.

$$x = r/\mu \quad \text{und} \quad \psi = v/\gamma, \tag{8}$$

ersetzt, wo

$$\mu = \frac{3^{2/3} h^2}{2^{13/3} \pi^{4/3} m e^2 Z^{1/3}}, \quad \gamma = \frac{2^{13/3} \pi^{4/3} m e^3 Z^{4/3}}{3^{2/3} h^2} \tag{9}$$

zwei Konstanten darstellen. Die Gleichungen (5), (6), (7) werden dann

$$\left.\begin{aligned} \frac{d^2 \psi}{d x^2} + \frac{2}{x} \frac{d \psi}{d x} &= \psi^{3/2}, \\ \lim_{x=0} x \psi &= 1, \\ \int_0^\infty \psi^{3/2} x^2 \, d x &= 1. \end{aligned}\right\} \tag{10}$$

Diese Gleichungen werden vereinfacht, wenn man

$$\varphi = x \psi \tag{11}$$

setzt; man bekommt dann

$$\frac{d^2 \varphi}{d x^2} = \frac{\varphi^{3/2}}{\sqrt{x}}, \tag{12}$$

$$\varphi(0) = 1, \quad \int_0^\infty \varphi^{3/2} \sqrt{x} \, d x. = 1 \tag{13}$$

Es ist leicht zu sehen, daß die letzte Bedingung von selbst erfüllt ist, wenn $\varphi$ für $x = \infty$ verschwindet. Man braucht also eine Lösung von (12) mit den Grenzbedingungen $\varphi(0) = 1$, $\varphi(\infty) = 0$.

Durch ein numerisches Verfahren habe ich die in der folgenden Tabelle angegebene Lösung gefunden.

| $x$ | $\varphi(x)$ | $x$ | $\varphi(x)$ | $x$ | $\varphi(x)$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0,0 | 1,000 | 1,5 | 0,315 | 10 | 0,024 |
| 0,1 | 0,882 | 2,0 | 0,244 | 11 | 0,020 |
| 0,2 | 0,793 | 2,5 | 0,194 | 12 | 0,017 |
| 0,3 | 0,721 | 3,0 | 0,157 | 13 | 0,014 |
| 0,4 | 0,660 | 3,5 | 0,130 | 14 | 0,012 |
| 0,5 | 0,607 | 4 | 0,108 | 15 | 0,011 |
| 0,6 | 0,562 | 5 | 0,079 | 16 | 0,009 |
| 0,7 | 0,521 | 6 | 0,059 | 17 | 0,008 |
| 0,8 | 0,485 | 7 | 0,046 | 18 | 0,007 |
| 0,9 | 0,453 | 8 | 0,037 | 19 | 0,006 |
| 1,0 | 0,425 | 9 | 0,029 | 20 | 0,005 |

Dadurch wird das elektrische Potential im Innern des Atoms vollständig bestimmt. Man hat nämlich

$$v = \gamma \frac{\varphi(x)}{x} = \gamma \mu \frac{\varphi(x)}{r} = \frac{Z e}{r} \varphi\left(\frac{r}{\mu}\right). \tag{14}$$

Durch (2) wird dann auch die Dichteverteilung der Elektronen bestimmt; man findet

$$n = \frac{2^{9/2} \pi m^{3/2} Z^{3/2} e^3}{3 h^3} \frac{1}{r^{3/2}} \varphi^{3/2}\left(\frac{r}{\mu}\right). \tag{15}$$

§ 3. Um diese Ergebnisse auf die Theorie des periodischen Systems anwenden zu können, müssen wir jetzt folgendes Problem lösen:

Wie viele Elektronen im Atom haben ein Impulsmoment zwischen $p$ und $p + dp$?

Um diese Frage zu beantworten, brauchen wir die Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen an jedem Orte des Atoms. Sei nun $n$ die Dichte der Elektronen an einem Orte; daß unser Gas vollständig entartet ist, bedeutet, daß die Zellen im Phasenraume (pro Volumeneinheit), welche zu den $n$ Plätzen niedrigster Energie gehören, vollständig besetzt sind und daß die übrigen Zellen ganz leer sind.

Nun ist bekanntlich die Anzahl der Zellen pro Volumeneinheit des Impulsraumes (Impulsraum = Phasenraum pro Volumeneinheit des gewöhnlichen Raumes) gleich $1/h^3$; da aber die Elektronen das statistische Gewicht 2 haben, so ist die Zahl der Plätze der Elektronen $2/h^3$ pro Volumeneinheit des Impulsraumes. Die Anzahl der Plätze, die einem Impuls kleiner als $P_0$ entsprechen, ist also

$$\frac{2}{h^3} \frac{4\pi}{3} P_0^3.$$

Hieraus folgt, daß die Verteilung der $n$ repräsentativen Punkte unserer $n$ Moleküle im Impulsraume die folgende ist:

Die Punkte sind gleichmäßig mit der konstanten Dichte $2/h^3$ im Innern der Kugel verteilt, deren Mittelpunkt dem Impuls Null entspricht und deren Radius $P_0$ aus

$$\frac{2}{h^3} \frac{4\pi}{3} P_0^3 = n \tag{16}$$

berechnet werden kann. Außerhalb dieser Kugel hat man keine Punkte.

Die Anzahl der Elektronen pro Volumeneinheit, deren Impulskomponente senkrecht zum Radiusvektor $r$ zwischen $P$ und $P + dP$ liegt, ist also

$$\frac{2}{h^3} 2\pi P dP . 2\sqrt{P_0^2 - P^2} = \frac{8\pi}{h^3} P \sqrt{P_0^2 - P^2}\, dP$$

$$= \frac{8\pi}{h^3} P \sqrt{\left(\frac{3h^3 n}{8\pi}\right)^{2/3} - P^2}\, dP$$

Das Impulsmoment dieser Elektronen liegt aber zwischen den Grenzen $p = rP$ und $p + dp = (P + dP) r$. Wir finden also, daß die Anzahl der Elektronen pro Volumeneinheit, deren Impulsmoment zwischen $p$ und $p + dp$ liegt,

$$\frac{8\pi}{h^3} \frac{p}{r} \sqrt{\left(\frac{3h^3 n}{8\pi}\right)^{2/3} - \frac{p^2}{r^2}} \frac{dp}{r}$$

ist. Wenn wir diesen Ausdruck mit $4\pi r^2 dr$ multiplizieren und über alle Werte von $r$ integrieren, für die der Radikand reelle Werte hat, so bekommen wir die Anzahl $dN_p$ der Elektronen im ganzen Atom, deren Impulsmoment zwischen $p$ und $p + dp$ liegt. Wir finden also

$$dN_p = \frac{32\pi^2}{h^3} p\, dp \int \sqrt{\left(\frac{3h^3 n}{8\pi}\right)^{2/3} - \frac{p^2}{r^2}}\, dr.$$

Wenn wir für $n$ seinen Ausdruck (15) setzen, finden wir

$$dN_p = \frac{32\pi^2}{h^3} p\, dp \int \sqrt{2mZe^2 r \varphi\left(\frac{r}{\mu}\right) - p^2}\, \frac{dr}{r}.$$

An Stelle von $p$ führen wir jetzt die azimutale Quantenzahl $k$ ein, so daß $p = kh/2\pi$; wir finden also, daß die Anzahl der Elektronen, deren azimutale Quantenzahl zwischen $k$ und $k + dk$ liegt, die folgende ist:

$$dN_k = \frac{8}{h} k\, dk \int \sqrt{2mZe^2 r \varphi\left(\frac{r}{\mu}\right) - \frac{h^2 k^2}{4\pi^2}}\, \frac{dr}{r}.$$

Führen wir wieder an Stelle von $r$ die Variable $x = r/\mu$ ein, so bekommen wir

$$dN_k = \left(\frac{48}{\pi^2}\right)^{1/3} Z^{1/3} k\, dk \int \sqrt{x \varphi(x) - \frac{2^{4/3} k^2}{3^{2/3} \pi^{2/3} Z^{2/3}}}\, \frac{dx}{x}.$$

Das Integral soll wieder auf alle Werte von $x$ erstreckt werden, für welche der Radikand reelle Werte hat.

Wi

Dann bekommen wir

$$dN_k = \left(\frac{48}{\pi^2}\right)^{1/3} Z^{1/3}\, k\, d\, k\, \Phi\left(\frac{2^{4/3}\, k^2}{3^{2/3}\, \pi^{2/3}\, Z^{2/3}}\right).$$

Die Funktion $\Phi(A)$ habe ich numerisch berechnet: sie verschwindet für $A > 0{,}49$ (weil der Radikand in diesem Falle keine reellen Werte hat). Für $A < 0{,}49$ kann man ihre Werte aus der folgenden Tabelle entnehmen:

| $A$ | $\Phi(A)$ | $A$ | $\Phi(A)$ |
|---|---|---|---|
| 0,49 | 0,00 | 0,2 | 1,48 |
| 0,4 | 0,36 | 0,1 | 2,2 |
| 0,3 | 0,88 | 0,0 | 3,2 |

Nun wissen wir aus der Quantentheorie, daß $k$ nur diskrete Werte annehmen kann, und zwar nach der neuen Quantenmechanik $k = 0, 1, 2, \ldots$ Es ist aber bekannt, daß man mit der alten Quantentheorie den besten Anschluß an die Wirklichkeit erhält, wenn man für $k$ halbzahlige Werte annimmt; nämlich $k = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \frac{7}{2}, \ldots$ für die $s$-, $p$-, $d$-, $f$-, ... Elektronen. Da nun unsere ganze Betrachtung mit der alten Quantentheorie gemacht wurde, müssen wir für $k$ die halbzahligen Werte einsetzen, und für $d\,k$ natürlich 1. Wir finden also am Ende, daß die Anzahl der Elektronen mit einem gewissen $k$ in einem Atom mit der Atomnummer $Z$ von folgender Formel gegeben wird:

$$N_k = \left(\frac{48}{\pi^2}\right)^{1/3} Z^{1/3}\, k\, \Phi\left(\frac{2^{4/3}\, k^2}{3^{2/3}\, \pi^{2/3}\, Z^{2/3}}\right). \tag{17}$$

§ 4. Wir wollen jetzt zum Vergleich unserer theoretischen Ergebnisse mit der Erfahrung übergehen. Bekanntlich werden die Atome im periodischen System mit der Regel aufgebaut, daß die $Z$-Elektronen die $Z$ stabilsten Quantenzustände des Atoms besetzen. Wäre nun die Elektronenabschirmung sehr klein, so würden alle Plätze mit kleinerer Hauptquantenzahl $n$ stabiler sein als die mit größerem $n$ und die Besetzung der Plätze in der Bohr-Stonerschen Tabelle würde ohne Lücken vor sich gehen. Bekanntlich werden aber diese Verhältnisse von der Abschirmung dahin geändert, daß die energetische Reihenfolge der Energieniveaus nicht mehr die der Hauptquantenzahl ist, und es kommt vor, daß Elektronen mit kleinerem $n$ und größerem $k$ schwächer gebunden sind als Elektronen mit größerem $n$ und kleinerem $k$. Dies gibt zu den bekannten Lücken in der Stonerschen Tabelle Anlaß; z. B. werden die vierzehn 4-$f$-Plätze erst bei den seltenen Erden besetzt, in welchen die 6-$s$-Plätze schon besetzt sind.

Unsere Theorie erlaubt, diese Verhältnisse angenähert quantitativ zu verfolgen. Der Vergleich mit der Erfahrung ist in der Figur dargestellt. In dieser sind vier Paar Kurven gezeichnet; jedes Paar besteht aus einer kontinuierlichen und einer Zickzacklinie und bezieht sich auf einen Wert der azimutalen Quantenzahl. (Die vier Paare beziehen sich auf die $s$-, $p$-, $d$-, $f$-Elektronen, d. h. auf $k = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \frac{7}{2}$.) Die kontinuierliche Kurve stellt die Anzahl $N_k$ der $k$-Elektronen als Funktion von $Z$ nach der Theorie [Formel (17)] dar, die Zickzacklinie gibt $N_k$ an, wie es sich erfahrungsgemäß aus der Stonerschen Tabelle ergibt. Natürlich schließt die statistische Natur unserer Theorie die Möglichkeit aus, die feineren Besonderheiten der empirischen Kurven wiederzugeben. Der allgemeine Verlauf der Kurven wird jedoch in sehr befriedigender Weise von der Theorie dargestellt.

Wir bemerken besonders, daß man aus der Theorie berechnen kann, für welche Atomzahlen die $s$-, $p$-, $d$-, $f$-Elektronen beginnen, im Atom zu

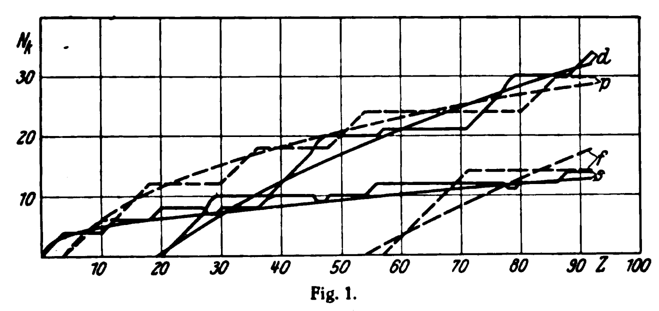



Fig. 1.

erscheinen. Diese Zahlen sind diejenigen, für welche die Ordinaten der vier theoretischen Kurven den Wert 1 annehmen, d. h. bzw. 1, 5, 21, 55. Nun erscheinen in Wirklichkeit die $s$-Elektronen bereits im Wasserstoff ($Z = 1$); die $p$-Elektronen erscheinen erst im Bor ($Z = 5$); die $d$-Elektronen im Scandium ($Z = 21$), wo die Anomalie der ersten großen Periode beginnt; die $f$-Elektronen erscheinen erst beim Element Cerium ($Z = 58$), wo die anomale Gruppe der seltenen Erden beginnt. Man sieht also, daß die Theorie erlaubt, mit befriedigender Genauigkeit die Atomzahlen vorherzusehen, für welche die verschiedenen Anomalien des periodischen Systems beginnen.

Ich hoffe, in einer nächsten Mitteilung auf die Anwendung der statistischen Methode auf andere Atomeigenschaften eingehen zu können.

Rom, Physikalisches Institut der Universität, Februar 1928.

# Vergrößerung und Nachtsicht.

Von **Fritz Löhle** in Bonn.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 29. Februar 1928.)

**Auf Grund eigener Messungen wird ein Vergleich der Sehleistung des bloßen Auges mit der Fernrohrleistung bei verschiedenen Vergrößerungen und geringen Beleuchtungsstärken durchgeführt.**

Die Leistung eines Fernglases läßt sich abschätzen durch Vergleich des mit bloßem Auge gesehenen Bildes mit dem im Fernrohr gewonnenen Eindruck. Es ist seit langem bekannt, daß dieser Vergleich anders ausfällt bei Tages- als bei Nachtsicht. Obwohl durch Benutzung eines Fernglases die Flächenhelligkeiten der Naturobjekte nicht gesteigert werden können, sondern im Gegenteil durch Reflexions- und Absorptionsverluste und meist auch durch unvollständige Ausnutzung der Augenpupille herabgesetzt werden, gewinnen in der Dämmerung die Bildeinzelheiten an scheinbarer (empfundener, physiologischer) Helligkeit. Dieser sogenannte Nachtglaseffekt wird meist durch Hinweis auf den Riccòschen Satz erklärt, der die Abhängigkeit der Lichtempfindlichkeit der Retina von der Größe des gereizten Netzhautbezirks regelt und gewöhnlich in der Form ausgedrückt wird, daß das Produkt von Reizschwelle und Flächengröße gleich einer Konstanten, dem eben merklichen Lichtstrom ist.

Die Nachtsicht ist gekennzeichnet durch die ausgesprochene Unschärfe der zu konturlosen Flecken entarteten Bildeinzelheiten. Gegenüber dem Verlust an Bildschärfe braucht das Auge ein Korrektivmittel zum Schutz der kleinsten Bilddetails. Diese Aufgabe leistet eine vom Weber-Fechnerschen Gesetz verschiedene Wechselwirkung zwischen kleinsten Bildeinzelheiten und ausgedehnten, dunklen Flächen. Im einfachsten Falle handelt es sich um die Wahrnehmung eines helleren Lichtflecks auf lichtlosem Grunde. Von physiologischer Seite angestellte Untersuchungen* haben gezeigt, daß die Schwellenempfindlichkeit der dunkeladaptierten Netzhaut bis zu einem scheinbaren Sehwinkel von $20^0$ von der Flächengröße des dargebotenen Objekts abhängig ist, und zwar gilt im Bereich von $1^0$ bis $20^0$ die Beziehung, daß das Produkt aus Reizschwelle und Sehwinkel konstant ist, während im Gebiet von $3'$ bis $25'$ das Produkt aus Reizschwelle und Quadrat des Sehwinkels unverändert bleibt. Setzt man die Beobachtungsreihe von H. Borchardt** mit Hilfe

* H. v. Helmholtz, Handb. d. physiol. Optik II, S. 283, 1911.
** H. Borchardt, ZS. f. Psych. u. Physiol. d. Sinnesorg. (2) **48**, 176, 1914.

des Riccòschen Satzes in das Gebiet kleinster Sehwinkel fort, so kann man die Empfindlichkeitszunahme der Retina mit wachsender Vergrößerung eines Lichtflecks zahlenmäßig angeben. Als Maß der Netzhautempfindlichkeit gegenüber verschiedenen stark vergrößerten Lichtflecken wählen wir das Schwellenverhältnis aus Reizschwelle vor der Vergrößerung zu Reizschwelle nach der Vergrößerung (vgl. Tabelle 1).

Tabelle 1. Vergrößerung und Netzhautempfindlichkeit.

| Vergrößerung | Schwellenverhältnis für scheinbare Objektdurchmesser von | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 0,05° | 0,10° | 0,20° | 0,40° |
| 4 | 16,2 | 12,0 | 9,5 | 6,22 |
| 6 | 40,0 | 26,4 | 16,0 | 8,84 |
| 8 | 64,4 | 40,5 | 22,8 | 11,7 |
| 10 | 89,6 | 54,8 | 29,5 | 14,8 |
| 12 | 114 | 69,2 | 36,4 | 17,9 |
| 14 | 139 | 83,5 | 43,2 | 20,8 |
| 16 | 164 | 97,8 | 50,0 | 23,7 |
| 18 | 189 | 112 | 56,9 | 26,9 |
| 20 | 213 | 126 | 63,8 | 30,0 |

Fig. 1 gibt ein Bild von der Zunahme der Retinaempfindlichkeit mit wachsender Vergrößerung in bezug auf Bilddetails von 0,05°, 0,1°, 0,2° und 0,4° scheinbarem Sehwinkel.

Die Analyse eines optischen Bildes führt aber nicht zu den Reizschwellen als den elementaren Bausteinen, sondern zu den Unterschiedsschwellen. Das Bild eines Gegenstandes baut sich auf aus Unterschieden der Bildeinzelheiten in Flächenhelligkeit und Farbton. Im optischen Bild der Dämmerungssicht fehlen die Farben. An ihre Stelle sind reine Helligkeiten getreten. Die Helligkeitsverteilung im Farbenkreis wird bei extrafovealer Beobachtung durch das Purkinjesche Phänomen geregelt. Noch wichtiger ist, daß Reiz- und Unterschiedsschwellen der Dämmerungssicht Funktionen der Flächengröße sind; Untersuchungen über die Auswirkung dieser Abhängigkeit auf die hier besonders interessierenden Unterschiedsschwellen sind uns nicht bekannt geworden. Wir haben daher versucht, die Abhängigkeit der Unterschiedsempfindlichkeit der Dämmerungssicht von der Größe der kontrastierenden

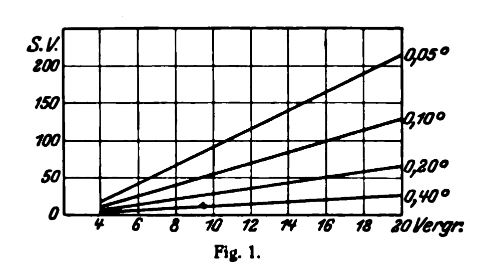


Fig. 1.

Flächen experimentell zu bestimmen. Das Auge gewöhnte sich aber bei so geringen Beleuchtungsstärken nicht daran, einen bestimmten Helligkeitsunterschied zwischen den zu konturlosen Flecken entarteten Vergleichsfeldern als Verschwindungspunkt aufzufassen. Diese Schwierigkeit umgeht ein anderer Weg, der sich auf den einfachen Fall punktförmiger Vergleichsfelder auf ausgedehntem Grund beschränkt: die Beobachtung der Sichtbarkeitsgrenzen von Fixsternen.

Ein Fixstern ist an der Sichtbarkeitsgrenze, wenn das Verhältnis von Flächenhelligkeit des Sternscheibchens zur Helligkeit des Himmelsgrundes einen vorgegebenen Grenzwert, die Unterschiedsschwelle, erreicht hat. Mit zunehmender Vergrößerung wird durch Ausdehnung des Beugungsbildes die Flächenhelligkeit des Sternscheibchens und die des Himmelsgrundes in gleichem Verhältnis geschwächt. Nach dem Weber-Fechnerschen Gesetz müßte also die Relativhelligkeit und mithin die Sichtbarkeitsgrenze konstant bleiben. Tatsächlich werden aber mit wachsender Vergrößerung schwächere Sterne sichtbar, wie die folgende mit einem Fernrohr* variabler Vergrößerung 4 bis 20 mal angestellte Beobachtungsreihe zeigt.

Tabelle 2. Sichtbarkeitsgrenzen von Fixsternen.

| $\Gamma$ | a) $\Phi = 48{,}2$ mm, $\Gamma_0 = 5$ mm | | | | b) $\Phi = 38{,}38$ mm, $\Gamma_0 = 4$ mm | | | | b) $\Phi = 28{,}82$ mm, $\Gamma_0 = 3$ mm | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $\gamma$ | $m_{beob.}$ | $m_{ber.}$ | Diff. | $\gamma$ | $m_{beob.}$ | $m_{ber.}$ | Diff. | $\gamma$ | $m_{beob.}$ | $m_{ber.}$ | Diff. |
| 4 | 0,8 | 8,48 | 8,19 | + 0,29 | 1,00 | 8,39 | 8,30 | + 0,09 | 1,33 | 8,02 | 8,18 | — 0,16 |
| 5 | 1,0 | 8,58 | 8,61 | — 0,03 | 1,25 | 8,48 | 8,70 | — 0,22 | 1,66 | 8,58 | 8,54 | + 0,04 |
| 6 | 1,2 | 8,99 | 8,94 | + 0,05 | 1,50 | 9,11 | 8,99 | + 0,12 | 2,00 | 8,72 | 8,82 | — 0,10 |
| 7 | 1,4 | 9,11 | 9,20 | — 0,09 | 1,75 | 9,14 | 9,20 | — 0,06 | 2,33 | 9,11 | 9,01 | + 0,10 |
| 8 | 1,6 | 9,50 | 9,40 | + 0,10 | 2,00 | 9,47 | 9,41 | + 0,06 | 2,66 | 9,14 | 9,17 | — 0.03 |
| 9 | 1,8 | 9,52 | 9,57 | — 0,05 | 2,25 | 9,52 | 9,55 | — 0,03 | 3,00 | 9,38 | 9,29 | + 0,09 |
| 10 | 2,0 | 9,85 | 9,71 | + 0,14 | 2,50 | 9,62 | 9,67 | — 0,05 | 3,33 | 9,50 | 9,38 | + 0,12 |
| 12 | 2,4 | 9,99 | 9,93 | + 0,06 | 3,00 | 9,88 | 9,84 | + 0,04 | 4,00 | 9,52 | 9,54 | — 0.02 |
| 14 | 2,8 | 10,02 | 10,08 | — 0,06 | 3,50 | 9,99 | 9,96 | + 0,03 | 4,66 | 9,62 | 9,61 | + 0,01 |
| 16 | 3,2 | 10,15 | 10,19 | — 0,04 | 4,00 | 10,02 | 10,05 | — 0,03 | 5,33 | 9,69 | 9,67 | + 0,02 |
| 18 | 3,6 | 10,29 | 10,28 | + 0,01 | 4.50 | 10,19 | 10,11 | + 0,08 | 6,00 | 9,70 | 9,72 | — 0,02 |
| 20 | 4.8 | 10,37 | 10,33 | + 0,04 | 5,00 | 10,28 | 10,18 | + 0,10 | 6,66 | 9,85 | 9,75 | + 0,10 |

a) 1 $r$ in Polarsequenz = 51 $H$ Kepheus gut sichtbar, $m = 5{,}26$
2 $r$ „ „ = 32 $H$ „ eben „ $m = 5{,}38$

b) 1 $r$ in Polarsequenz = 51 $H$ Kepheus eben sichtbar $m = 5{,}26$

$\Phi$ = Objektivöffnung, $\Gamma$ = Vergrößerung, $\Gamma_0$ = Normalvergrößerung,
$\Gamma/\Gamma_0 = \gamma$ = Übernormalvergrößerung.

* Der optischen Werkstätte von C. Zeiss sei auch an dieser Stelle für die leihweise Überlassung des Instruments gedankt.

Die nicht erwartete Zunahme der Sichtbarkeitsgrenze findet ihre Erklärung darin, daß die Abnahme der Flächenhelligkeit des Sternscheibchens unbemerkt bleibt, da — und das ist der Inhalt des Riccòschen Gesetzes — die Retina die Flächenhelle punktförmiger Objekte nach dem Gesamtlichtstrom bewertet. Wirksam bleibt also nur die Abschwächung der Himmelshelligkeit, die zu der beobachteten Zunahme der Sichtbarkeitsgrenze führt.

Rechnerisch* ergibt sich die eben sichtbare Größenklasse $m_{\text{ber.}}$ zu

$$m_{\text{ber.}} = m_0 + 2{,}5\left[\log\left(1 + \frac{K_h}{K_e\,\gamma_0^2}\right) - \log\left(1 + \frac{K_h}{K_e\,\gamma^2}\right)\right],$$

wo $m_0$ die Sichtbarkeitsgrenze für die Normalvergrößerung, $K_h$ die Leuchtkraft des Himmelsgrundes, $K_e$ das als konstant angenommene „Eigenhell" des Auges und $\gamma$ die Übernormalvergrößerung bedeutet. Der Normalvergrößerung ist ein Pupillendurchmesser des linken Auges von 9,6 mm zugrunde gelegt. Die Sichtbarkeitsgrenzen beziehen sich auf die photometrische Durchmusterung der Plejaden von K. Graff**.

Die vorliegenden physiologischen Untersuchungen über die Wechselwirkung zwischen kleinsten Bildeinzelheiten und ihrer Umgebung sind noch zu lückenhaft, um daraus die Transformationsgleichungen abzuleiten, welche die am Naturobjekt meßbaren Flächenhelligkeiten in die entsprechenden Empfindungsgrößen überführen. Bei dem derzeitigen Stande der physiologischen Optik scheint keinerlei Aussicht zu bestehen, durch Analyse des optischen Bildes ein absolutes Maß für die mit und ohne Fernglas erzielte Sehleistung zu gewinnen. Unter diesen Umständen ist nur der umgekehrte Weg gangbar, durch Kombination von Unterschiedsempfindlichkeit, Auflösungsvermögen und Formerkennbarkeit ein geeignetes Vergleichsmaß für Fernglasleistungen herzuleiten. Eine praktisch brauchbare Verbindung dieser Faktoren liegt in der Sehschärfe, wie sie die Augenärzte benutzen, vor.

Über die Abhängigkeit der Sehschärfe von der Beleuchtung sind wiederholt Untersuchungen angestellt worden, und ebenso oft ist — und zwar ohne rechten Erfolg — die Herleitung einer gesetzmäßigen Beziehung versucht worden. In keinem uns bekannt gewordenen Falle ist auf die von der Tagessicht durchaus verschiedene Qualität des Nachtsehens hingewiesen worden. Diese Verschiedenheit verbietet den Vergleich

* Handb. d. Physik, Bd. XVIII, S. 219, 1927.

** K. Graff, Astr. Abhdlg. d. Hamburger Sternwarte in Bergedorf 2, Nr. 3 bis 5, 1920.

und die Verbindung der bei niedrigen Beleuchtungsstärken gefundenen Sehschärfen mit den bei mittlerer und hoher Beleuchtung erhaltenen Werten. Das Maß der Sehleistung ist in beiden Fällen nicht das gleiche: Das Sehen bei Tage ist vorzugsweise ein Erkennen nach scharfkonturierten Einzelheiten, ein Kriterienerkennen, das Wahrnehmen bei Nacht aber ein Erkennen nach der groben Gesamtform, nach der charakteristischen Fleckenverteilung. Beim Kriterienerkennen überwiegt das optische Auflösungsvermögen. — Das Erkennen nach der groben Gesamtform bezieht sich auf arithmetisch nicht voll ausdrückbare Differenzierungen in der Anordnung von Flecken.

Diese grundsätzlichen Erwägungen führen notgedrungen dazu, die Nachtsehleistungen getrennt von der Tagessehschärfe zu untersuchen, und das Bindeglied beider, die Dämmerungssehleistung, als Übergangsgebiet vorerst außer Betracht zu lassen.

Die Sehproben müssen der Eigenart der Nachtsicht angepaßt sein Bereits die ersten Versuche zeigten, daß aus den Hesseschen Buchstaben, für die wir uns entschieden hatten, eine Auswahl zu treffen war. Die Buchstaben *L*, *F* und *T* wurden bevorzugt. Letzthin beschränkten wir uns auf folgende Buchstaben: *E* (als Snellensche Haken), *B*, *R*, *K*, *D*, *N*, *H*, *A* in schematischer Darstellung und in Quadrate eingeschrieben. — Strichdicke wie üblich $^1/_5$ der Seitenlänge. — Die Sehproben wurden aus einem Zeichenpapier der Albedo 0,74 hergestellt und auf schwarzem Zeichenpapier der Albedo 0,025 aufgeklebt.

Auf die von Augenärzten verlangte vollständige Sicherheit im Erkennen der Sehproben mußte verzichtet werden, um das Auge vor zu schneller Ermüdung zu schützen. Die annähernde Sicherheit galt erreicht, wenn die mit durchschnittlich einem Dutzend Snellenscher Haken und Buchstaben besetzten Zeilen, unbekümmert um einzelne unterlaufene Fehler, heruntergelesen werden konnten. Auf diese Weise wurden unveränderte Werte auch nach längerer fortlaufender Beobachtung wiedererhalten.

Eine weitere Selbstkontrolle bot sich zwanglos in der leichten Änderung der Methode der Bestimmungen. Einmal wurde für eine gegebene Beleuchtung die zugehörige Sehschärfe durch Entfernen oder Nähern bei bloßem Auge bzw. durch Veränderung der Vergrößerung am Fernrohr gesucht und als Stichprobe wurde die zu einer vorgegebenen Sehschärfe erforderliche Beleuchtung bestimmt.

Die in den Tabellen 3 und 4 aufgeführten Beobachtungsreihen beziehen sich auf das linke Auge. Klinischer Befund vom 8. 8. 27:

*L.*: Hornhautastigmatismus von 1 *D* bei 90°, Visus 1,0; mit cyl. + 0,25, Achse 90°, klarer. Der Hornhautastigmatismus liegt an der Grenze des Normalen.

Tabelle 3. Sehleistung durch ein Diopter von 7 mm Durchmesser.

| $B$ | $S$ | $\frac{S}{\sqrt{\frac{B}{(2{,}94\,S)^2}}}$ | $B$ | $S$ | $\frac{S}{\sqrt{B}}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0,0055 | $0{,}12_7$ | 0,64 | 0,34 | $0{,}35_7$ | 0,61 |
| 0,0080 | $0{,}13_4$ | 0,60 | 0,45 | $0{,}42_2$ | 0,63 |
| 0,011 | $0{,}15_2$ | 0,65 | 0,71 | $0{,}51_3$ | 0,61 |
| 0,019 | $0{,}17_0$ | 0,62 | 0,93 | $0{,}59_7$ | 0,62 |
| 0,027 | $0{,}18_2$ | 0,59 | 1,23 | $0{,}72_0$ | 0,65 |
| 0,036 | $0{,}20_5$ | 0,65 | 1,56 | $0{,}77_5$ | 0,62 |
| 0,048 | $0{,}21_3$ | 0,61 | 2,04 | $0{,}86_3$ | 0,60 |
| 0,062 | $0{,}22_9$ | 0,62 | 2,78 | 1,05 | 0,63 |
| 0,081 | $0{,}24_0$ | 0,60 | | | |
| 0,111 | $0{,}26_7$ | 0,63 | | | |
| 0,151 | $0{,}28_2$ | 0,61 | | | |
| 0,23 | $0{,}31_7$ | 0,62 | | | |

$B$ = Beleuchtungsstärke in Lux, $S$ = Sehleistung.

Jeder Sehschärfenwert ist das Mittel aus 4 bis 6 Einzelbeobachtungen bzw. Einstellungen am Fernrohr. Die relativen Fehler schwanken zwischen 2 und 8 % für bloßes Auge, bzw. 3 bis 13 % für die Fernrohrbeobachtung. Die Fehlerquellen liegen weniger in der Methode als im Meßinstrument, dem Auge selbst.

Die jeweilige Sehleistung ist von dem Anpassungszustand des Auges an die Lichtverteilung im Sehfeld abhängig. Für jede Beleuchtung gibt es ein relatives Optimum der Sehleistung. Bei eingetretenem Beleuchtungswechsel braucht das Auge Zeit, bis es seine für die bestehende Lichtverteilung charakteristische, optimale Empfindlichkeit erlangt hat. Die Anpassung des äußeren Auges vollzieht sich durch Änderung der Pupillenweite, die Anpassung des inneren Auges, die Adaptation im engeren Sinne, erfolgt durch Zustandsänderungen — Verschiebung des Stoffwechselgleichgewichts zwischen Assimilation und Dissimilation — in der Sehsubstanz selbst und durch Wechselwirkung der somatischen Sehfeldstellen aufeinander.

Bei der vorliegenden Versuchsanordnung hängt der Anpassungszustand des Auges in der Hauptsache von der Menge des von den Sehprobetafeln zurückgeworfenen Lichtes ab. Die Verwendung von dunklen Tafeln mit hellen Sehzeichen an Stelle der üblichen Sehprobetafeln führt durch Fernhalten alles unnötig reflektierten Lichtes zu einer wesent-

lichen Einschränkung des Adaptationsbereichs, vor allem des inneren Auges hinsichtlich der Änderung der Lichtempfindlichkeit der Retina. — Diese Vorsichtsmaßregel ist geradezu gefordert, da es an geeigneten Kriterien des jeweilig erreichten Adaptationszustandes fehlt.

Um die Unsicherheit über die jeweilige Pupillenweite zu umgehen, wurden die Beobachtungen durch ein Diopter von rund 7 mm Durchmesser gemacht. Eine mit einer Diopteröffnung von 6 mm durchgeführte Versuchsreihe ergab Abweichungen, die auf eine nicht zu erwartende Verbesserung der Sehleistung hindeuteten. Die systematische Untersuchung führte zu folgendem interessanten Ergebnis:

Tabelle 4. Sehleistung und Diopteröffnung.

| *B* | Durchmesser in Millimeter | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 8,1 | 7,0 | 6,16 | 5,08 | 4,55 | 4,05 |
| 0,008 | 0,140 | 0,144 | 0,142 | 0,125 | 0,118 | 0,122 |
| 0,062 | 0,205 | 0,212 | 0,235 | 0,230 | 0,222 | 0,196 |
| 0,151 | 0,294 | 0,298 | 0,288 | 0,315 | 0,296 | 0,305 |
| 0,34 | 0,366 | 0,375 | 0,378 | 0,386 | 0,408 | 0,394 |
| 0,71 | 0,510 | 0,496 | 0,522 | 0,546 | 0,618 | 0,596 |
| 1,23 | 0,715 | 0,720 | 0,711 | 0,755 | 0,815 | 0,832 |
| 2,04 | 0,840 | 0,855 | 0,872 | 0,894 | 0,924 | 0,954 |

Die durch die Diopter gesehenen Bilder waren durchweg klarer und vor allem besser konturiert. Die Erhöhung der Sehleistung durch Abblenden der Augenpupille dürfte auf die Verbesserung der Bildschärfe hauptsächlich durch Beschränkung der sphärischen Aberrationen zurückzuführen sein (Pupilleneffekt). Der Hornhautastigmatismus scheint weniger zu stören. Jedenfalls gab ein Zylinder von 0,25 Dioptrien, Achse 90°, keine zahlenmäßig faßbare Verbesserung der Sehleistung. Es scheint ein inverser Linsenastigmatismus vorzuliegen. Die Bildschärfe ist weniger von der Größe der vornehmlich durch sphärische Abweichungen bedingten unregelmäßigen Zerstreuungskreise als von der Lichtverteilung innerhalb derselben abhängig. Für die Wiedergabe von Einzelheiten kommt es auf den schroffen Lichtabfall an der Grenzlinie eines Flächenelementes an. Eine derart bevorzugte Einstellung ist diejenige auf die Spitze der kaustischen Fläche. Der damit verbundene verhältnismäßig große Lichthof stört bei Tageslicht nicht, — eine Folge des bei mittleren Flächenhelligkeiten besonders wirksamen Simultankontrastes. Bei Beleuchtungsstärken von 1 Lux abwärts, werden die Konturen zunehmend undeutlicher, bis bei rund 0,5 Lux die Bildeinzelheiten von einem ver-

waschenen Saum umgeben erscheinen, dessen Breite sich mit abnehmender Beleuchtung nicht ändert. Die Wechselwirkung der somatischen Sehfeldstellen, die die scharfen Grenzlinien im subjektiven Anschauungsbild zustande kommen läßt, scheint also beim Nachtsehen zu versagen.

Die dargelegten Gründe zwingen dazu, die theoretische Behandlung der Nachtsicht ohne Rücksicht auf das Tagessehen durchzuführen. Das Nachtsehen zeichnet sich aus durch den Unterschied zwischen objektiver und subjektiv empfundener Flächenhelligkeit. Die Sehschärfe bezieht sich auf die subjektiv empfundene Flächenhelligkeit. Dem Riccòschen Satze zufolge nimmt von einer bestimmten Beleuchtungsstärke ab die subjektive Helligkeit kleiner Flächen, hier der Sehproben, proportional ihrem scheinbaren Flächeninhalt zu. Nach der Definition der Sehschärfe $S$ — als dem Quotienten aus einer Bogenminute und der in Bogenminuten gemessenen scheinbaren Strichdicke der Sehzeichen — ist aber die scheinbare Flächengröße der Sehproben proportional $1/S^2$, ihre subjektive Helligkeit $B$ wächst also auf $\frac{B}{(c\,S)^2}$, wo $c$ ein Proportionalitätsfaktor ist, der durch die Randbedingung bestimmt wird, daß objektive und subjektive Beleuchtungsstärke an der Grenze des Wirkungsbereichs der Riccòschen Regel einander gleich sind. Wenn das für die Beleuchtungstärke $B'$ zutrifft, so gilt also:

$$\frac{B'}{(c\,S)^2} = B',$$

$$c = \frac{1}{S}.$$

Wie die Beobachtungen zeigen, macht sich die Riccòsche Beziehung bereits bei einer Beleuchtung zwischen 0,34 und 0,23 Lux geltend. Die Beleuchtungsstärke einer senkrecht von den Vollmondstrahlen beschienenen Fläche beträgt rund 0,26 Lux. Die Sicht bei Nacht wird also vornehmlich durch den Riccòschen Satz geregelt. Nimmt man die Sehschärfe im Augenblick des Übergangs von der Dämmerungs- zur Nachtsicht gleich 0,34 an, so wird die Proportionalitätskonstante 2,94. Die subjektive Beleuchtungsstärke der Sehproben berechnet sich damit zu $\frac{B}{(2{,}94\,S)^2}$. Ein Vergleich von $S$ und $\frac{B}{(2{,}94\,S)^2}$ führt zu der einfachen Beziehung, daß die Sehschärfe der Wurzel aus der subjektiven Beleuchtung proportional ist, wie die Quotienten $\frac{S}{\sqrt{B}}$ bzw. $\frac{S}{\sqrt{\frac{B}{(2{,}94\,S)^2}}}$ erkennen lassen.

(Vgl. Tabelle 3.)

Zusammenfassend kann man also sagen:

1. Die Nachtsehleistung ist proportinal der Wurzel aus der subjektiven Beleuchtungsstärke.

2. Für bloßes Auge sind bei Beleuchtungen $> 1/4$ Lux subjektive und objektive Beleuchtungsstärken einander proportional. Bei Beleuchtungen $< 1/4$ Lux, d. h. in der Nacht, sind beide miteinander durch das Riccòsche Gesetz verbunden.

Dieses Ergebnis widerspricht nur scheinbar den ausführlichen Untersuchungen von A. König*, der eine logarithmische Abhängigkeit der Sehschärfe von der Beleuchtung fand. Sieht man von den geringfügigen Änderungen der Pupillenweite für Beleuchtungsstärken unter 1 Lux ab, so gelangt man zu folgender Übersicht (Tabelle 5), der eine von A. Kühl** durchgeführte Zusammenfassung der Beobachtungen Königs zugrunde liegt. ($B$ = Beleuchtungsstärke in Lux, $S$ = Sehleistung).

In der ersten Spalte sind die Nummern der Beobachtungen nach König aufgeführt. Von etwa $S = 0{,}16$ ab — entsprechend einem $B$ von rund 0,1 Lux — wird die Sicht vom Riccòschen Satz geregelt. Die subjektive Beleuchtungsstärke fällt von hier ab proportional $\sqrt{\frac{B}{(6{,}25\,S)^2}}$.
Für den ganzen Bereich der Dämmerungssicht gilt also auch für Königs Beobachtungen die von uns gefundene lineare Abhängigkeit der Sehschärfe von der Wurzel aus der subjektiven Beleuchtungsstärke.

Tabelle 5.
Beleuchtung und Sehschärfe nach H. König.

| Nr. | $B$ | $S$ | $\frac{S}{\sqrt{B}}$ | $\frac{S}{\sqrt{\frac{B}{(6{,}25\,S)^2}}}$ |
|---|---|---|---|---|
| 1— 8 | 0,000 81 | 0,051 | — | 0,57 |
| 9—16 | 0,005 5 | 0,082 | — | 0,57 |
| 17—24 | 0,023 | 0,116 | — | 0,56 |
| 25—27 | 0,063 | 0,146 | — | 0,53 |
| 28—32 | 0,132 | 0,208 | 0,57 | — |
| 33—40 | 0,198 | 0,263 | 0,59 | — |
| 41—48 | 0,35 | 0,349 | 0,59 | — |
| 49—58 | 0,70 | 0,489 | 0,58 | — |
| 59—68 | 1,40 | 0,643 | 0,55 | — |
| 69—78 | 3,35 | 0,867 | 0,48 | — |

Da sich die Sehschärfe als Maß für die Nachtsehleistung bewährt hat, liegt es nahe, sie auch als geeignetes Kriterium für die Fernrohr-

* A. König, Sitzungsber. d. Akad. d. Wiss. Berlin 1897, S. 559.

** A. Kühl, ZS. f. Instrkde. 47, 75, 1927.

leistungen zu verwenden. Wenn auch die Flächenhelligkeit, in der das Auge im Fernglas die Sehprobe dargeboten erhält, sich in einfacher Weise aus der wirksamen Austrittspupille des Instruments und seiner Lichtdurchlässigkeit berechnen läßt, so bereitet andererseits die Abhängigkeit der Bildgüte von der Abblendung der Augenpupille gewisse Schwierigkeiten. Das gleiche gilt von der subjektiven Änderung der Beleuchtungsstärke durch den Kontrast gegen die schwarzen Fernrohrwände. Zur Vereinfachung des rechnerischen Ansatzes möge der oben besprochene Pupilleneffekt durch Beschränkung auf Durchmesser der wirksamen Austrittspupille $5\,\text{mm} > p > 2\,\text{mm}$ umgangen werden. Unter Zusammenfassung aller Konstanten ergibt sich dann für zwei verschiedene Austrittspupillen $P$ und $p < 5\,\text{mm}$ als Ausdruck der entsprechenden Nachtsehleistungen $S$ und $s$:

$$S = C \sqrt{\frac{B P^2}{S^2}},$$

$$s = C' \sqrt{\frac{B p^2}{S^2}}$$

und daraus:

$$s = c S \sqrt{\frac{p}{P}}. \qquad \text{(I)}$$

Im Fernglas werden die Sehproben $\Gamma$-mal vergrößert. Die Nachtsehleistung $s$ steigt mithin im Fernrohr auf:

$$S_f = \Gamma . s$$

oder

$$S_f = c \cdot \Gamma \cdot S \cdot \sqrt{\frac{p}{P}}. \qquad \text{(II)}$$

Die relative Fernrohrleistung berechnet sich zu:

$$S_{\text{rel.}} = \frac{S_f}{\Gamma} = c S \sqrt{\frac{p}{P}} \qquad \text{(III)}$$

oder für ein Fernrohr variabler Vergrößerung nach Zusammenfassung aller Konstanten:

$$S_{\text{rel.}} = C \sqrt{p}. \qquad \text{(IV)}$$

In der Tabelle 6 sind unter den relativen Fernrohrleistungen $S_{\text{rel.}}$ die entsprechenden Quotienten $\frac{S_{\text{rel.}}}{\sqrt{p}}$ aufgeführt. Die systematischen Fehler treten deutlich hervor; für Austrittspupillen zwischen 5 und 7 mm werden die Fernrohrleistungen relativ zu groß gefunden. Wie bei den oben beschriebenen Versuchen mit Diopteru, prägt sich mit zunehmender Be-

Tabelle 6.

Vergrößerung und Fernrohrleistung $E.P. = 48$ mm.

| Γ \ B | 2,78 | 2,04 | 1,56 | 1,23 | 0,93 | 0,71 | 0,45 | 0,34 | 0,23 | 0,151 | 0,111 | 0,081 | 0,062 | 0,048 | 0,036 | 0,027 Lux |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 4 | 0,992 | 0,861 | 0,758 | 0,714 | 0,680<br>1,96 | 0,552<br>1,60 | 0,474<br>1,37 | 0,444<br>1,28 | 0,402<br>1,16 | 0,370<br>1,07 | 0,328<br>0,95 | 0,306<br>0,89 | 0,294<br>0,85 | 0,270<br>0,78 | 0,260<br>0,75 | 0,222<br>0,64 |
| 6 | 0,924 | 0,806 | 0,706 | 0,678 | 0,563<br>1,98 | 0,460<br>1,62 | 0,392<br>1,39 | 0,368<br>1,30 | 0,322<br>1,14 | 0,324<br>1,11 | 0,276<br>0,98 | 0,255<br>0,90 | 0,246<br>0,87 | 0,222<br>0,79 | 0,218<br>0,77 | 0,190<br>0,67 |
| 8 | 0,788 | 0,678 | 0,598 | 0,539 | 0,475<br>1,94 | 0,374<br>1,52 | 0,340<br>1,38 | 0,314<br>1,28 | 0,284<br>1,16 | 0,266<br>1,09 | 0,238<br>0,97 | 0,222<br>0,91 | 0,218<br>0,89 | 0,195<br>0,80 | 0,192<br>0,78 | 0,169<br>0,69 |
| 10 | 0,685 | 0,596 | 0,527 | 0,430<br>1,96 | 0,394<br>1,79 | 0,340<br>1,54 | 0,310<br>1,41 | 0,290<br>1,32 | 0,258<br>1,17 | 0,246<br>1,12 | 0,210<br>0,96 | 0,202<br>0,92 | 0,196<br>0,90 | 0,175<br>0,79 | 0,174<br>0,79 | 0,156<br>0,71 |
| 12 | 0,598 | 0,518 | 0,424<br>2,12 | 0,368<br>1,84 | 0,332<br>1,66 | 0,298<br>1,49 | 0,266<br>1,33 | 0,245<br>1,23 | 0,222<br>1,11 | 0,212<br>1,06 | 0,184<br>0,92 | 0,176<br>0,88 | 0,170<br>0,85 | 0,154<br>0,77 | 0,144<br>0,72 | 0,128<br>0,64 |
| 14 | 0,512 | 0,450<br>2,44 | 0,363<br>1,96 | 0,330<br>1,79 | 0,310<br>1,67 | 0,272<br>1,47 | 0,242<br>1,31 | 0,231<br>1,25 | 0,202<br>1,09 | 0,192<br>1,04 | 0,175<br>0,95 | 0,165<br>0,89 | 0,155<br>0,84 | 0,138<br>0,75 | 0,130<br>0,70 | 0,120<br>0,65 |
| 16 | 0,444 | 0,396<br>2,29 | 0,326<br>1,88 | 0,296<br>1,71 | 0,283<br>1,63 | 0,254<br>1,46 | 0,230<br>1,29 | 0,210<br>1,21 | 0,194<br>1,12 | 0,175<br>1,01 | 0,160<br>0,93 | 0,150<br>0,87 | 0,140<br>0,81 | 0,130<br>0,76 | 0,125<br>0,72 | 0,115<br>0,66 |
| 18 | 0,393 | 0,350<br>2,15 | 0,302<br>1,85 | 0,290<br>1,78 | 0,270<br>1,65 | 0,245<br>1,50 | 0,215<br>1,32 | 0,202<br>1,24 | 0,180<br>1,10 | 0,171<br>1,05 | 0,156<br>0,96 | 0,146<br>0,90 | 0,133<br>0,82 | 0,128<br>0,78 | 0,120<br>0,74 | 0,108<br>0,67 |
| 20 | 0,351 | 0,320<br>2,06 | 0,285<br>1,84 | 0,270<br>1,74 | 0,250<br>1,61 | 0,233<br>1,50 | 0,202<br>1,30 | 0,191<br>1,23 | 0,175<br>1,13 | 0,158<br>1,02 | 0,147<br>0,95 | 0,136<br>0,88 | 0,126<br>0,81 | 0,119<br>0,77 | 0,110<br>0,71 | 0,101<br>0,65 |
| [16<br>16<br>wie oben | 0,575<br>0,444 | 0,488<br>0,396 | 0,432<br>0,326 | 0,370<br>0,296 | 0,325<br>0,283 | 0,278<br>0,254 | 0,244<br>0,230 | 0,202<br>0,210 | 0,188<br>0,194 | 0,178<br>0,175 | 0,170<br>0,160 | 0,155<br>0,150 | 0,135<br>0,140 | 0,130<br>0,130 | 0,122<br>0,125 | 0,110]<br>0,115 |

leuchtung der Pupilleneffekt in steigendem Maße aus. Bei Beleuchtungsstärken oberhalb 0,5 Lux macht sich außerdem die ungenügende Adaptation des inneren Auges an die mit der Vergrößerung schnell fallende Gesamtbeleuchtung des Gesichtfelds besonders störend geltend. In welcher Weise die Sehleistungen dadurch verfälscht werden, zeigt eine am Fuße der Tabelle in Klammern beigefügte Beobachtungsreihe für konstante Vergrößerung — 16 mal —. In diesem Falle wurde von dem Zustand der Dunkeladaptation ausgegangen und wie bei den Messungen mit bloßem Auge die Beleuchtung allmählich gesteigert. Der weitgehende Einfluß des jeweiligen Adaptationszustandes auf die Sehleistungen bei Beleuchtungsstärken $> 0{,}5$ Lux läßt es fraglich erscheinen, ob sich für das Dämmerungssehen ein gleich einfacher mathematischer Ausdruck wie für die Nachtsicht finden läßt.

Da folgende, einfache Beziehung gilt

$$\frac{\Gamma}{\Gamma_0} = \frac{P}{p} = \gamma,$$

wo $\gamma$ die Übernormalvergrößerung ist, kann Gleichung II auch in der Form geschrieben werden:

$$S_f = c \cdot S \cdot \sqrt{\Gamma_0} \cdot \sqrt{\Gamma}. \tag{V}$$

Gleichung (V) besagt, daß die Nachtsehleistung von Ferngläsern gleicher Objektivöffnung mit der Wurzel aus der Vergrößerung zunimmt und umgekehrt die Sehleistung von Fernröhren gleicher Vergrößerung aber verschiedenen Objektivdurchmessers mit der Wurzel aus der Eintrittspupille wächst.

Herrn Prof. Konen schulde ich für die Förderung der Arbeit Dank.

# Eine Bemerkung zur Störungsrechnung in der Wellenmechanik.

Von **B. N. Finkelstein** und **G. E. Horowitz** in Leningrad.

(Eingegangen am 14. Februar 1928.)

Es wird der Zusammenhang zwischen der Schrödingerschen und Diracschen wellenmechanischen Störungsrechnung untersucht.

Wir wollen die nichtrelativistische wellenmechanische Näherungsgleichung

$$\varDelta \varphi - \frac{4\pi i \mu}{h}\frac{\partial \varphi}{\partial t} - \frac{8\pi^2 \mu \varepsilon}{h^2} V \varphi = 0 \tag{1}$$

betrachten, wo $V$ das skalare Potential, $\mu$ die Ruhmasse des Elektrons, $\varepsilon$ die Elementarladung bedeutet und das das Vektorpotential enthaltende Glied fortgelassen ist.

Wenn das skalare Potential sich nach der Formel

$$V(q,t) = V_0(q) + \lambda P(q) Q(t)$$

ausdrücken läßt, wo $q$ die Gesamtheit aller zur Beschreibung unseres Atomsystems — das wir als nichtentartet denken — dienenden Raumkoordinaten darstellt, $Q(t)$ eine reine Zeitfunktion, die für alle Zeitmomente endlich bleibt, bedeutet und durch $\lambda$ der Störungsparameter bezeichnet wird, so kann eine angenäherte partikulare Lösung unserer Gleichung, die den Störungsparameter $\lambda$ bis zur zweiten Potenz enthält, in der Form

$$\varphi_n = \psi_n + \lambda v_n + \lambda^2 w_n \tag{2}$$

dargestellt werden, wo

$$\psi_n(q,t) = u_n(q)\, exp \frac{2\pi i}{h} E_n t$$

die $n$-te der ungestörten Gleichung ($\lambda = 0$) entsprechende Eigenfunktion bezeichnet.

Es läßt sich nun leicht zeigen, daß bei diesem Ansatz die Funktionen $v_n$ und $w_n$ durch die folgenden Formeln

$$\left.\begin{aligned} v_n &= \sum_{\alpha=1}^{\infty} A_{n\alpha}^{(1)} \psi_\alpha \\ w_n &= \sum_{\alpha=1}^{\infty} A_{n\alpha}^{(2)} \psi_\alpha \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

dargestellt werden können, wo

$$A_{n\alpha}^{(1)} = \frac{2\pi i \varepsilon}{h} P_{n\alpha}^{(0)} \int Q(t) e^{2\pi i \nu_{n\alpha} t} dt,$$

$$A_{n\alpha}^{(2)} = -\frac{4\pi^2 \varepsilon^2}{h^2} \sum_{\beta=1}^{\infty} P_{n\beta}^{(0)} P_{\beta\alpha}^{(0)} \int \left\{ \int Q(t) e^{2\pi i \nu_{n\beta} t} dt \right\} Q(t) e^{2\pi i \nu_{\beta\alpha} t} dt,$$

$$P_{\alpha\beta}^{(0)} = \int P(q) u_\alpha(q) u_\beta^*(q) d\tau; \quad \nu_{n\alpha} = \frac{E_n - E_\alpha}{h}$$

sind und das letzte Integral über den ganzen Konfigurationsraum erstreckt ist.

Die hier angedeutete Betrachtungsweise hatte als unmittelbare Grundlage der wellenmechanischen Dispersionstheorie für E. Schrödinger gedient.

Da der lineare Charakter der Wellengleichung auch bei der Anwesenheit der hier betrachteten Störung bestehen bleibt, so kann seine allgemeine Lösung $\varphi$ als eine Überlagerung der „gestörten Eigenfunktionen" $\varphi_n$

$$\varphi(q, t) = \sum_{n=1}^{\infty} c_n \varphi_n(q, t) \tag{4}$$

aufgefaßt werden.

Es ist nun leicht sich zu überzeugen, daß die konstanten Koeffizienten $c_n$ mit den Entwicklungskoeffizienten des ungestörten Feldskalars $\psi$ nach den Eigenfunktionen $\psi_n$ identifiziert werden können.

Andererseits kann dieselbe Funktion $\varphi$ — der „gestörte Feldskalar" —, für den die Bedingungen der Stetigkeit, Eindeutigkeit und Endlichkeit im ganzen Bereiche des Koordinatenraumes $q$ und der Zeit $t$ gelten, nach den „ungestörten" Eigenfunktionen $\psi_k$, die ein orthogonales und normales Funktionssystem bilden, entwickelt werden:

$$\varphi(q, t) = \sum_{n=1}^{\infty} a_n(t) u_n(q) \exp \frac{2\pi i}{h} E_n t. \tag{5}$$

Zur Ermittlung der unbekannten Zeitfunktionen $a_n(t)$ wird ein unendliches System von gewöhnlichen Differentialgleichungen

$$\frac{d a_n}{dt} = \frac{2\pi i \varepsilon}{h} \lambda \sum_{\alpha=1}^{\infty} a_\alpha(t) Q(t) P_{\alpha n}$$

aufgestellt*, woraus die Größen $a_n(t)$ durch sukzessive Näherung mit beliebiger Genauigkeit berechnet werden können.

* P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. (A) **114**, 661, 1926.

Nun wollen wir zeigen, wie die Funktionen $a_n(t)$ — die falls die äußere Störung nur in einem beschränkten bestimmten Zeitintervall von Null verschieden wird, die Berechnung der Einsteinschen $B$-Koeffizienten in rationeller Weise erlauben* — durch direkte Anwendung der Schrödingerschen Methode der „gestörten Eigenfunktionen“ unter bloßer Heranziehung der Relation (5) ermittelt werden können.

Zu diesem Zwecke möchten wir die einander äquivalenten Ausdrücke (4) und (5) unter Heranziehung der Formeln (2) und (3) vergleichen:

$$\sum_{s=1}^{\infty} a_s(t)\,\psi_s = \sum_{s=1}^{\infty} c_s\,\psi_s + \lambda \sum_{s=1}^{\infty}\sum_{\alpha=1}^{\infty} c_s A_{s\alpha}^{(1)}\,\psi_\alpha + \lambda^2 \sum_{s=1}^{\infty}\sum_{\alpha=1}^{\infty} A_{s\alpha}^{(2)}\,\psi_\alpha. \quad (6)$$

Nach Umkehrung der Summationsindizes auf der rechten Seite von (6) bekommen wir

$$\sum_{s=1}^{\infty} a_s(t)\,\psi_s = \sum_{s=1}^{\infty} c_s\,\psi_s + \lambda \sum_{s=1}^{\infty}\sum_{\alpha=1}^{\infty} c_\alpha A_{\alpha s}^{(1)}\,\psi_s + \lambda^2 \sum_{s=1}^{\infty}\sum_{\alpha=1}^{\infty} A_{\alpha s}^{(2)}\psi_s,$$

woraus folgt:

$$a_n(t) = c_n + \lambda \sum_{\alpha=1}^{\infty} c_\alpha A_{\alpha n}^{(1)} + \lambda^2 \sum_{\alpha=1}^{\infty} A_{\alpha n}^{(2)}, \quad (7)$$

oder ausgeschrieben

$$\left.\begin{aligned} a_n(t) = c_n &+ \frac{2\pi i \varepsilon}{h}\lambda \sum_{\alpha=1}^{\infty} c_\alpha P_{\alpha n}^{(0)} \int Q(t)\, e^{2\pi i \nu_{\alpha n} t}\, dt \\ &- \frac{4\pi^2\varepsilon^2}{h^2}\lambda^2 \sum_{\alpha=1}^{\infty}\sum_{\beta=1}^{\infty} P_{\alpha\beta}^{(0)} P_{\beta n}^{(0)} \int \left\{ \int Q(t)\, e^{2\pi i \nu_{\alpha\beta} t}\, dt \right\} Q(t)\, e^{2\pi i \nu_{\beta n} t}\, dt. \end{aligned}\right\} \quad (8)$$

Damit haben wir unsere Aufgabe völlig erledigt und den bisher fehlenden Zusammenhang zwischen zwei Methoden der wellenmechanischen Störungsrechnung in der hier angedeuteten Weise aufgestellt.

Es soll noch bemerkt werden, daß falls das störende Feld nur in einem begrenzten Zeitintervall existiert, es mittels eines Fourierintegrals dargestellt werden kann.

Zum Schluß möchten wir Herrn Prof. Dr. Frenkel für seine fördernde Besprechung dieser Notiz unseren herzlichen Dank sagen.

Leningrad, Phys.-Techn. Röntgeninstitut, den 6. Nov. 1927.

---

* Wobei gemäß der statistischen Auffassung der Wellenmechanik über die Phasen der einzelnen Atome gemittelt werden muß.

# Beobachtung der durchdringenden Strahlung während der Sonnenfinsternis vom 29. Juni 1927 in Berlin.

Von **Werner Kolhörster** in Berlin-Friedenau.

(Eingegangen am 16. Februar 1928.)

**Es wird über Beobachtungen der durchdringenden Strahlung während der Sonnenfinsternis vom 29. Juni 1927 in Berlin berichtet.**

Beobachtungen über die Intensität der durchdringenden Strahlung während der Sonnenfinsternisse von 1912 *, 1914 **, 1918 ***, 1925 **** ließen übereinstimmend keinen merklichen Einfluß der Mondbedeckung auf die Gesamtstrahlung erkennen; der Mittelwert der Intensität blieb bis auf einige Prozente konstant. Dies in Verbindung mit den Ergebnissen der Dauerbeobachtungen (Intensitätsmenge bei Tag und Nacht †) führt zu der Ansicht, daß die Sonne als direkte Strahlenquelle keinen wesentlichen Anteil an die Höhenstrahlung liefert.

Indessen wurde neuerdings berichtet (z. B. Swann ****), daß die Schwankungen der Gesamtionisation während der Finsternis etwas größer als an den Vergleichstagen auftraten, was man vielleicht auf die durch die wechselnde Sonneneinstrahlung stärker schwankende Erdstrahlung zurückführen kann. Ising, der unter Ausschluß der Erdstrahlung durch 1,5 m Wasserschicht arbeitete, bemerkte zwar ebenfalls etwas größere Schwankungen der Strahlung um die Mitte der Verfinsterung, schrieb diese jedoch der Temperaturempfindlichkeit seines Instrumentes zu. Auch ich konnte 1914 keine besonderen Änderungen bei meinen Apparaten Nr. 1 und 3 finden.

So benutzte ich die Gelegenheit anläßlich der Sonnenfinsternis vom 29. Juni 1927, erneut nach solchen Schwankungen zu suchen. Bei minuten-

* V. F. Hess, Phys. ZS. **13**, 1084, 1912; M. de Broglie, C. R. **154**, 1654, 1912.

** G. Ising, L'Eclipse totale ... V. Partie 4, Stockholm 1919; W. Kolhörster, Die Naturw. **7**, 412, 1919; L. Palazzo, Mem. Soc. spettroscop. Ital. (2) **8**, 1919.

*** L. A. Bauer, H. W. Fisk, S. J. Mauchly, Terr. Magn. **24**, 1, 87, 1919.

**** H. A. Erikson, Journ. Franklin Inst. **200**, 505, 1925; E. N. Coade und W. W. Merrymon, ebenda **200**, 497, 489, 1925; **201**, 143, 1926; W. F. G. Swenn, Phys. Rev. (2) **25**, 901, 1925.

† V. F. Hess und M. Kofler, Phys. ZS. **18**, 585, 1917; A. Gockel, Neue Denkschr. Schweiz. Naturf. Gesch. **54**, Abh. 1, 1917; K. Kähler, Phys. ZS. **21**, 324, 1920; W. Kolhörster, ZS. f. Phys. **11**, 379, 1922; R. A. Millikan, Nature **121**, Supplement 19, 1928, Nr. 3036.

weisen Ablesungen hätte sich wohl auch an meinen Instrumenten eine größere Unruhe der Ionisation während der Verfinsterung zeigen sollen.

Für die direkten Ablesungen verwendete ich den empfindlichen Apparat Nr. 11 und ließ das allgemeine Verhalten der Ionisation um diese Zeit von den weniger empfindlichen Apparaten Nr. 10 und 8 registrieren.

Apparat Nr. 11 wurde auf dem flachen Dache des Hauptgebäudes der Physikalich-Technischen Reichsanstalt aufgestellt, an demselben Platz, an dem ich bei der Sonnenfinsternis vom 21. August 1914 mit den Instrumenten Nr. 1 und 3 gemessen hatte *. Er befand sich etwa 1 m über der rund 15 cm dicken, mit Gras bewachsenen Erdschicht des Daches. Gegen direkte Sonnenstrahlung war er durch einen Papierschirm geschützt. Er wurde am 29. Juni 1927 von $3^a$ 50 bis $8^a$ 45 minutenweise, dann in längeren Abständen bis $10^a$ beobachtet.

Die Instrumente Nr. 10 und 8 standen in einer Dachkammer, ungefähr unter Apparat Nr. 11, mitten auf dem Deckel eines flachen, eisernen Gefäßes von rund 1 m Durchmesser, das bei einer Dicke von 5 cm die von unten kommende Strahlung abschirmte. Nr. 10 registrierte auf Filmstreifen von $6 \times 20$ cm, die in 7,06 Minuten um 1 mm abliefen, Nr. 8 auf Platten von $4{,}5 \times 10{,}7$ cm, die in 15,7 Minuten um 1 mm verschoben wurden. Zeitmarken und Volteichungen wurden von Hand aus gemacht und die Registrierungen am Töpferschen Komparator der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt ausgewertet. Registriert wurde vom 27. Juni bis 1. Juli 1927 ununterbrochen.

Ein in der Nähe des Apparates Nr. 11 auf dem Dache aufgestelltes Aspirationspsychrometer nach Assman mit elektrischem Antrieb wurde von $3^a$ 40 bis $7^a$ 05 alle 5 Minuten beobachtet **. Das trockene Thermometer schwankte von $3^a$ 40 bis $6^a$ 05 zwischen 9,20 bis 9,90°, von $6^a$ 10 bis $7^a$ 00 zwischen 9,91 und 10,92°, von $7^a$ 05 bis $7^a$ 50 zwischen 11,20 und 13,20° langsam und stetig. Die relative Feuchtigkeit bewegte sich um etwa 92 %, erst zwischen $7^a$ 00 bis $7^a$ 50 nahm sie von 87 auf 73 % stetig ab.

Die Ergebnisse lassen wiederum keinen direkten Einfluß der Sonnenfinsternis auf die Gesamtionisation im geschlossenen dickwandigen Gefäß bei der angewandten Meßgenauigkeit erkennen, zumindest liegt er unter 0,3 J. Wohl aber tritt zwischen $6^a$ und $7^a$ M. E. Z. eine geringe Strahlungs-

* W. Kolhörster, Die Naturw. 7, 412, 1919.

** Das von Dr. Sewig bediente Instrument war in dankenswerter Weise von der Firma Fuess (Steglitz) zur Verfügung gestellt.

zunahme bei allen 3 Instrumenten auf, die ich als Schwankung der Höhenstrahlung ansprechen möchte, da sie sich an den Vergleichstagen wiederholt und sich mit dem zur Rektaszensionszeit $\alpha = 1^h$ beobachteten Maximum deckt. Sie scheint sich auch in der Fig. 2 von Devik* anzudeuten. Im übrigen zeigt der empfindlichste Apparat Nr. 11 bei minutenweisem Ablesen keine besonderen Schwankungen, die sich etwa wesentlich von den zu anderer Zeit beobachteten unterscheiden und damit als Einfluß der Sonnenfinsternis zu deuten wären. Das spricht jedoch noch nicht gegen das Vorhandensein solcher Schwankungen, wie sie bei Anwendung einer empfindlichen Nullmethode (Swann und Mitarbeiter l. c.) beobachtet worden sind. Nur geht daraus hervor, daß diese im Vergleich zu dem sonst beobachteten sehr schnell verlaufen und sich schon in kurzer Zeit ausgleichen dürften. Die hier und auch sonst beobachteten Änderungen werden gewöhnlich als statistische Schwankungen der Gesamtionisation, insbesondere der Reststrahlung, erklärt. Nach meinen Erfahrungen genügt das nicht immer. Denn man findet bei Beobachtungen im Minutenintervall öfters Änderungen, die ohne ersichtliche Ursache eine ganze Zeitlang über das Maß der statistischen Schwankungen hinausgehen. Da ich ein solches Verhalten im Steinsalz bei allerdings nur wenigen Stunden Beobachtungszeit bisher nicht fand, so könnte man vielleicht an kurz dauernde Schwankungen der Höhenstrahlung, etwa an ein Flackern der Intensität, denken, was schon die Beobachtungen im Jungfraugebiet von 1926 nahelegten.

* O. Devik, Phys. ZS. 28, 709 1927.

# Versuch einer statistischen Theorie des Übergangs zwischen zwei angeregten Zuständen eines Atoms.

Von **Karl Bollert** in Berlin-Friedenau.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 21. Februar 1928.)

**Im ersten Teil wird ein bestimmter Typ von Wahrscheinlichkeitszuständen und Wahrscheinlichkeitsprozessen besprochen, die eine nahe Beziehung zu den komplexen Zahlen besitzen. Im zweiten Teil wird der Versuch gemacht, diesen Zweig der Wahrscheinlichkeitsrechnung auf die angeregten Zustände eines Atoms und auf die Übergänge zwischen ihnen anzuwenden. Es ergibt sich daraus eine anschauliche Deutung der Gleichungen $E_1 - E_2 = h\nu$ und $\nu_{ik} = \nu_{im} + \nu_{mk}$. Eine Folge dieser Theorie ist ein gewisser Spielraum für die Möglichkeiten eines bestimmten Übergangs, der zu einem Streueffekt führt. Aus diesem Streueffekt, der sich spektroskopisch in der natürlichen Linienbreite äußert, und aus der Abklingzeit lassen sich Wellenenergie und Wellenzahl eines Lichtquants berechnen. Zum Schluß wird gezeigt, daß auch bei Berücksichtigung dieser sogenannten Unschärfe der Übergänge die Bohrsche Frequenzbedingung und die Heisenbergsche Quantenbedingung streng gültig bleiben.**

## Kapitel 1.

### a) Begriff des Zustandes $m e^{i\varphi}$ als Wahrscheinlichkeitswert.

Der Abhandlung liegt ein bestimmter Typ von Aufgaben aus der Wahrscheinlichkeitsrechnung zugrunde, die in ihrer einfachsten Form von folgender Beschaffenheit sind. Zwischen zwei Spielern $A$ und $B$ seien folgende Abmachungen getroffen. Es soll zweimal gewürfelt werden. Wird beide Male gerade geworfen, so schuldet $A$ dem $B$ einen gewissen Betrag, wird beide Male ungerade geworfen, so schuldet $B$ dem $A$ denselben Betrag. Wenn einmal gerade, das andere Mal ungerade geworfen wird, so soll sich nichts ändern. Wir fragen nun nach den Rechenoperationen, durch die diese Vorgänge abgebildet werden. Um die Aufgabe zu fixieren, nehmen wir an, der Besitz von $A$ und $B$ bestehe in gegenseitigen Forderungen. Eine solche von $A$ an $B$ sei mit dem Pluszeichen bezeichnet, entsprechend die von $B$ an $A$ mit dem Minuszeichen, und es soll, wenn $A$ gewinnt, eine von den letzteren, auf $-a$ Mark lautend, sich in $+a$ Mark verwandeln, und entsprechend im entgegengesetzten Falle. Die Veränderungen, die durch einen geraden Wurf an einer Summe bewirkt werden, können nur solche sein, die dieser Summe proportional sind. Wir setzen sie als ihr $x$-faches an, und entsprechend die durch einen ungeraden Wurf verursachten als das $y$-fache des Wertes, um den gewürfelt

wird. Lassen sich die oben genannten Prozesse überhaupt rechnerisch fassen, so müssen folgende vier Gleichungen bestehen:

$$(+ax)x = -a,$$
$$(+ax)y = +a,$$
$$(-ay)x = -a,$$
$$(-ay)y = +a.$$

Ihre Lösungen sind $x = \pm i$, $y = \mp i$. Wir nehmen die oberen Zeichen und geben dem Koordinatensystem die übliche Form (Fig. 1). Es wird also durch einen geraden Wurf der positive Vektor $a$ in den Zustand $ai$ übergeführt, durch einen ungeraden Wurf der negative in den gleichen Zustand. Wird dann zum zweitenmal geworfen, so wird dieser Vektor $ai$ entweder in $-a$ (bei geradem Wurf) oder in $+a$ (bei ungeradem Wurf) übergeführt.

Denken wir uns, um den Zufall mehr und mehr auszuschalten, dieses Spiel zwischen $A$ und $B$ $n$-mal wiederholt, wo $n$ eine große Zahl sein soll, so wird durch den ersten Wurf der Zustand $ai$ $n$-mal realisiert, und zwar entsteht diese Zahl $nai$ zu gleichen Teilen aus positiven wie aus negativen Vektoren, und ebenso zerfällt sie durch den zweiten Wurf wieder im Durchschnitt in ebenso viele positive wie negative Vektoren. Man kann die Zahl $mi$ also als eine solche auffassen, die im Sinne der oben skizzierten Wahrscheinlichkeitsaufgabe im statistischen Durchschnitt aus $m/2$ positiven und $m/2$ negativen Einheiten gebildet ist oder kurz als eine zu 50% positive Zahl von der Größe $m$.

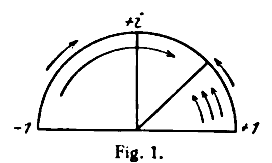


Fig. 1.

Genau so wie wir so der aus den beiden gleichmöglichen Ereignissen gerade oder ungerade zu werfen bestehenden Wahrscheinlichkeitsgruppe die rein imaginäre Zahl $mi$ zugeordnet haben, wollen wir auch jeder anderen Gruppe von gleichwahrscheinlichen Ereignissen eine komplexe Zahl $me^{i\varphi}$ zuordnen. Nehmen wir z. B. an, es handele sich um die 32gliedrige Gruppe, aus einem Spiel von 32 Karten eine herauszuziehen. Eine Treffkarte möge ein für $A$ günstiges Ereignis bedeuten, jede andere ein ungünstiges. Dann vollziehen wir die Abbildung analog, indem wir den Halbkreis im Verhältnis der Wahrscheinlichkeiten 1 : 3 wie in Fig. 1 teilen und so dieser Gruppe die Zahl $32\,e^{i\pi/4}$ zuordnen. Zieht $A$ also eine Treffkarte, so wird dieser Prozeß durch eine Drehung des negativen Einheitsvektors um 135° abgebildet, im anderen Falle dreht sich der positive Vektor um 45°, so daß also, wenn $A$ 32 mal gezogen

und weder Glück noch Unglück gehabt hat, die Zahl $32\,e^{i\pi/4}$ aus 24 positiven und 8 negativen Einheitsvektoren entstanden ist. Allgemein ist also die Zahl $m e^{i\varphi}$ eine Zahl, die im Sinne unserer Wahrscheinlichkeitsrechnung im statistischen Durchschnitt aus $m(1-\varphi/\pi)$ positiven und $m\,\varphi/\pi$ negativen Komponenten gebildet ist. Bezeichnen wir diese Komponenten mit $p$ und $q$, so gelten folgende drei Gleichungen:

$$m = p + q,$$

$$1 - \frac{\varphi}{\pi} = \frac{p}{p+q},$$

$$\frac{\varphi}{\pi} = \frac{q}{p+q}.$$

b) Übergang eines Zustandes in einen anderen.

Im Zustand 1 habe die Zahl $m$ die Komponenten $p_1$ und $q_1$, im Zustande 2 entsprechend $p_2$ und $q_2$, wo $p_1 > p_2$ sein soll. Dann ist der Übergang von 1 nach 2 mit dem Freiwerden von $p_1 - p_2$ positiven und dem Verbrauch von $q_2 - q_1$ negativen Komponenten verbunden. Da $p_1 + q_1 = p_2 + q_2$, ist $p_1 - p_2 = q_2 - q_1$. Wir können uns diesen Übergang also anschaulich in folgender Weise vorstellen. Von den $m$ Einheiten, die die Größe der Zahl in jedem der beiden Zustände bilden, gehen $p_1 - p_2$ durch Drehung des Vektors im Sinne des Uhrzeigers in die positive Richtung über und werden hier frei. Ebenso viele negative Einheiten gehen darauf durch Drehung in demselben Sinne in den Zustand 2 über. Die übrigen $m - (p_1 - p_2)$ gehen durch direkte Drehung im entgegengesetzten Sinne in 2 über. In der Fig. 2 sind die Verhältnisse für $p_1 = 3$, $q_1 = 1$ und $p_2 = 2$, $q_2 = 2$ gezeichnet.

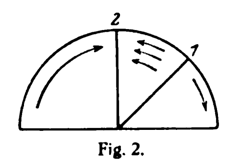


Fig. 2.

Damit sind unsere definitorischen Festsetzungen beendet. Wir wollen jetzt den Nachweis erbringen, daß bei dieser Art der Definition des Zustandes einer Zahl und des Übergangs von einem Zustand in einen anderen jede Rechnung mit den komplexen Vektoren zugleich die Lösung einer bestimmten Aufgabe aus der Wahrscheinlichkeitsrechnung bedeutet. Für die Zwecke unserer Arbeit können wir uns dabei auf die Multiplikation von Vektoren von derselben Größe beschränken. Es sei ferner der Kürze und Klarheit wegen gestattet, die betreffenden Verhältnisse an einem konkreten Beispiel zu erläutern. Wir legen dieselbe Abmachung mit dem Kartenspiel wie oben zugrunde. $A$ möge so lange Karten ge-

zogen haben, bis eine Entscheidung gefallen ist. Wir fragen nach den verschiedenen Zuständen, die während des Spieles eintreten können. $A$ habe z. B. mehrere Male keinen Treff gezogen, dann einen Treff usw. Wieviel besitzen sie beide bei einem bestimmten Stande des Spieles? Läßt sich ein solcher überhaupt zahlenmäßig fassen? Nehmen wir zunächt an, $A$ habe zweimal gezogen. Gibt es dann noch eine Zahl, die man dieser Wahrscheinlichkeitsgruppe zuordnen kann, und welche ist es? Die Gruppe besteht aus 32.32 möglichen Fällen, die sich auf vier Untergruppen verteilen. Es kann nämlich gezogen werden:

1. 24.24 mal keinen Treff,
2. 8.24 „ zuerst einen Treff, dann keinen Treff
3. 24. 8 „ zuerst keinen Treff, dann einen Treff,
4. 8. 8 „ zweimal Treff.

Wir müssen jetzt die in den vier Fällen benötigten positiven und negativen Komponenten berechnen und uns die Frage vorlegen, ob jeder dieser vier Fälle den gleichen Zustand erzeugt. Ist letzteres der Fall, dann geben uns die positiven und negativen Komponenten den Wahrscheinlichkeitswert $\varphi$ dieses Zustandes.

Bei 1 wird jedesmal ein positiver Vektor zunächst um $45^0$ gedreht und dann beim zweiten Versuch um einen noch unbekannten Winkel $\alpha$ in der gleichen Richtung.

Bei 2 wird entsprechend ein negativer Vektor um $135^0$ gedreht und dann um den Winkel $\alpha$ in entgegengesetzter Richtung, so daß bei 1 und 2 derselbe Vektor $45^0 + \alpha^0 = 180^0 - (135^0 - \alpha^0)$ entsteht.

Bei 3 sind dieselben Verhältnisse wie bei 2, wenn wir voraussetzen, daß die Reihenfolge der Ereignisse keinen Einfluß haben soll*. Damit ist auch im Sinne von S. 100, Abs. b, die noch offene Frage beantwortet nach den Veränderungen, die mit dem Vektor vorgenommen werden müssen, wenn beim zweitenmal eine Treffkarte gezogen wird. Es muß nämlich, wenn die Reihenfolge Kein Treff → Treff dasselbe Ergebnis haben soll wie die umgekehrte, der Vektor $45^0$ zunächst wieder in die Richtung der positiven Achse zurückgedreht werden. Hierbei erhält man die beim ersten Ziehen der Nichttreffkarte verbrauchte positive Einheit zurück. Dann muß ein negativer Vektor in den Zustand 2 übergeführt werden. Es ist also wie bei der Reihenfolge Treff → Kein Treff eine negative Einheit im ganzen verbraucht.

---

* Wenn man die Annahme nicht macht, so kommt man zu der Quaternionenrechnung, wie ich an anderer Stelle zeigen will.

Bei 4 wird zunächst eine negative Einheit verbraucht und dann, wie bei 3, eine positive erzeugt und eine zweite negative verbraucht.

Es werden also

| | verbraucht | erzeugt |
|---|---|---|
| 1. | 24 . 24 positive Einheiten. | — |
| 2. | 8 . 24 negative „ | — |
| 3. | 24 . 8 „ „ | — |
| 4. | 2 . 8 . 8 „ „ | 8 . 8 positive Einheiten |

In Summa sind daher (24 . 24 — 8 . 8) positive und (8 . 24 + 24 . 8 + 2 . 8 . 8) negative Einheiten erforderlich, um den Vektor $45^0 + \alpha^0$ 1024 mal zu erzeugen. Da diese Komponentenzahlen gleich groß sind, müssen wir der ganzen Wahrscheinlichkeitsgruppe die Zahl $i$ zuordnen. Der gesuchte Winkel $\alpha^0$ ist also gleich $45^0$.

Fragen wir nun nach den Zuständen, die beim dritten und vierten Ziehen einer Karte eintreten. Die Antworten können wir wieder wie vorhin durch Untersuchung der zugeordneten Wahrscheinlichkeitsgruppen erhalten. Es bleibt uns aber diesmal die lange Rechnung erspart, denn der Zustand, der beispielsweise durch dreimaliges Ziehen von Nichttreff erhalten wird, muß so beschaffen sein, daß die durch das dreifache Ziehen von Nichttreff gefährdete positive Einheit des $A$ durch Ziehen von Treff beim vierten Male wieder in den sicheren Besitz von $A$ übergeht, denn dann hätte $A$ bei den vier Ziehungen weder Glück noch Unglück gehabt. Der dazugehörige Vektor ist also $e^{3i\pi/4}$. Zieht $A$ dagegen auch das viertemal Nichttreff, so geht dieser Vektor nach S. 100, Abschnitt a, in die negative Einheit über, so daß nach viermaligem Ziehen die Entscheidung gefallen ist.

Wir können jetzt alle Möglichkeiten, die bei der zugrunde gelegten Annahme eintreten können, übersehen. Es gibt nur drei labile Zustände, $\varphi = 45^0, 90^0, 135^0$, die in dieser Reihenfolge durch die aufeinanderfolgenden Ziehungen realisiert werden. Der Übergang erfolgt entweder direkt (beim Ziehen einer Nichttreffkarte) im imaginären Gebiet durch Drehung um $45^0$, oder durch Drehung um $135^0$ in entgegengesetzter Richtung unter Gewinn von zwei Einheiten (einer positiven, die frei wird, und einer negativen, die verbraucht wird).

Wird das Spiel vor der Entscheidung, also vor der vierten Ziehung, unterbrochen, so muß der komplexe Vektor im Verhältnis seiner Komponenten zwischen den beiden Spielern aufgeteilt werden, denn diese geben die augenblicklichen Chancen der beiden Spieler an. Man erkennt das, wenn man sich einen Vektor in der Größe von vier Einheiten dadurch

von einem Zustand $e^{i\varphi}$ in den nächsten Zustand übergeführt denkt, daß $A$ dreimal Nichttreff und einmal Treff zieht. In diesem Falle muß der Gewinn von zwei Einheiten gleich dem Verlust an Chancen für den weiteren Verlauf des Spieles sein, da $A$ weder Glück noch Unglück gehabt hat. Wie man für die verschiedenen Übergänge leicht nachrechnet, ist das auch der Fall.

Damit sind für unsere spezielle Annahme alle Fragen beantwortet. Die Erweiterung auf den allgemeinen Fall läßt sich ohne weiteres durchführen und bietet keinen neuen Gesichtspunkt. Wir wollen sie mit der Anwendung dieser Theorie auf physikalische Vorgänge zugleich vornehmen. Hierbei wird auch ihre anthropomorphe Einkleidung von selbst mit verschwinden.

## Kapitel 2.

## Physikalischer Teil.

Wir identifizieren die unter 1, S. 100, durch komplexe Vektoren abgebildeten Wahrscheinlichkeitszustände mit den angeregten Zuständen eines strahlenden Atoms, indem wir etwa die energiereicheren mit den stärker positiven gleichsetzen. Den Übergang von einem solchen in einen anderen denken wir uns analog den unter S. 100, Abs. b geschilderten. Die bei einem Übergang frei werdenden positiven oder negativen Größen (je nach der Richtung des Übergangs) sind ein Maß für ausgestrahlte oder eingestrahlte Energie.

Zu diesem Zwecke ordnen wir jedem Übergang zwischen zwei bestimmten Zuständen eine bestimmte Gruppe von Elementarvorgängen zu. Sie möge für den Übergang $1 \rightarrow 2$ aus $n_{12} = p_{12} + q_{12}$ Gliedern bestehen. Diese $n_{12}$ Elementarvorgänge sollen immer aneinandergekoppelt sein und in ihrer Gesamtheit den Übergang bewirken. Sie zerfallen in zwei Untergruppen von je $p_{12}$ und $q_{12}$ Gliedern. Ein Vorgang der ersten Gruppe soll nur eine innere Umlagerung im Atom bewirken, entsprechend den auf S. 100 erwähnten direkten Drehungen des Vektors im komplexen Gebiet. Die der zweiten Gruppe sind mit Ein- bzw. Ausstrahlung verbunden, entsprechend den Drehungen, die durch das reelle Gebiet führen. Die Wahrscheinlichkeiten für das Eintreten solcher Vorgänge sind also

$$\frac{p_{12}}{p_{12} + q_{12}} \quad \text{bzw.} \quad \frac{q_{12}}{p_{12} + q_{12}}.$$

Die Energiedifferenz $W_1 - W_2$ setzen wir gleich $\frac{a_{12} q_{12}}{p_{12} + q_{12}}$. Hier ist $a_{12}$ eine für den Übergang charakteristische Konstante, die die

Größe der maximalen Energie angibt, die bei dem betreffenden Übergang umgesetzt werden kann. Diese wird dann umgesetzt, wenn alle $n_{12}$ mit Energieumsatz verbunden, was in Ausnahmefällen eintreten wird, wenn die Anzahl $p_{12}$ der energielosen Umlagerungen gleich Null ist. In dem Spielgleichnis gesprochen ist also $W_1 - W_2$ gleich der mathematischen Hoffnung des dem Übergang zugeordneten Spieles.

Energiegesetz. Zwischen drei Zuständen 1, 2, 3 müßte nach dem Energiegesetz die Gleichung bestehen:

$$\frac{a_{12} q_{12}}{p_{12} + q_{12}} + \frac{a_{23} q_{23}}{p_{23} + q_{23}} = \frac{a_{13} q_{13}}{p_{13} + q_{13}}. \tag{1}$$

Um diese Gleichung zu verifizieren, denken wir uns den Übergang $1 \rightarrow 3$ in den Stufen $1 \rightarrow 2$ und $2 \rightarrow 3$ ausgeführt und berechnen die mathematische Hoffnung. Hierbei sind drei verschiedene „Gewinne" möglich, nämlich $a_{12}$, $a_{23}$ und $a_{12} + a_{23}$, die, mit ihren Wahrscheinlichkeiten multipliziert, die linke Seite unserer Gleichung ausmachen:

$$\frac{a_{12} q_{12} p_{23}}{(p_{12} + q_{12})(p_{23} + q_{23})} + \frac{a_{23} q_{23} p_{12}}{(p_{12} + q_{12})(p_{23} + q_{23})} + \frac{(a_{12} + a_{23}) q_{12} q_{23}}{(p_{12} + q_{12})(p_{23} + q_{23})}.$$

Da aber die mathematische Hoffnung nicht von der besonderen Abmachung, wie das Spiel auszutragen ist, abhängen kann, muß dieser Wert auch gleich der mathematischen Hoffnung beim direkten Übergang, also gleich $\frac{a_{13} q_{13}}{p_{13} + q_{13}}$ sein.

$$\underline{\nu_{12} + \nu_{23} = \nu_{13}.}$$

Die Energie soll in Wellenform ein- und ausgestrahlt werden, und zwar soll $q$ direkt die Anzahl dieser Wellen bedeuten. Die Zeit $\tau$, in der diese Wellen emittiert oder absorbiert werden, setzen wir gleich $\frac{h(p+q)}{a}$, wo $h$ das Plancksche Wirkungsquantum ist. Es ist also

$$\nu_0 = \frac{a q}{h(p+q)} = \frac{q}{\tau}. \tag{1a}$$

Die Gleichung (1) nimmt daher durch Division mit $h$ die Form an:

$$\nu_{12} + \nu_{23} = \nu_{13}. \tag{2}$$

Prüfung der Theorie. Die nächste Konsequenz unserer Theorie ist folgende. Der Übergang zwischen zwei angeregten Zuständen wird geregelt durch $p + q$ Elementarprozesse, die aus zwei Gruppen bestehen. Die Verteilung dieser $p + q$ Glieder auf die beiden Gruppen erfolgt nach

den Gesetzen der Wahrscheinlichkeit. Wir haben hier dieselben Verhältnisse wie beim Glücksspiel. Wenn man etwa wie oben aus einem Spiel von 32 Karten durch 32 maliges Ziehen probiert, wie oft man eine Treffkarte oder eine Nichttreffkarte erhält, so wird man unter zahlreichen Versuchen die Kombination 8 : 24 zwar am häufigsten antreffen, aber die anderen möglichen werden mit einer Wahrscheinlichkeit, die immer kleiner wird, je mehr sich dieses Verhältnis in dem einen oder anderen Sinne vom Normalwert entfernt. Es werden also außer

$$\nu_0 = \frac{a\,q}{h\,(p+q)}$$

auch die Werte

$$\nu_{\pm n} = \frac{a\,(q \pm n)}{h\,(p+q)} \tag{3}$$

auftreten. Die Berechnung der Wahrscheinlichkeit für die Abweichung $n$ ist eine aus der Wahrscheinlichkeitsrechnung bekannte Aufgabe. Sie ist

$$W_{\pm n} = \frac{(p+q)!}{(q \pm n)!\,(p \mp n)!}\left(\frac{q}{p+q}\right)^{q \pm n}\left(\frac{p}{p+q}\right)^{p \pm n}. \tag{4a}$$

Die Funktion hat ihr Maximum für $n = 0$. Sein Wert ergibt sich angenähert, wenn $p$ und $q$ große Zahlen sind, mit Hilfe der Stirlingschen Formel

$$W_{\text{norm}} = \frac{1}{\sqrt{2\pi \frac{p\,q}{p+q}}}.$$

Die Wahrscheinlichkeit, daß die Wellenzahl um $\pm n$ von diesem Wert abweicht, ist, wenn $\frac{n^2}{p+q}$ eine kleine Zahl ist,

$$W_{\pm n} = \frac{1}{\sqrt{2\pi \frac{p\,q}{p+q}}}\, e^{\frac{-n^2 (p+q)}{2\,p\,q}}. \tag{4b}$$

Diese Funktion besitzt außer ihrem Maximum noch zwei Wendepunkte (Glockenform). Der Abstand zwischen diesen beiden Wendepunkten kann als ein Maß für die natürliche Linienbreite gelten. Die Rechnung ergibt

$$n_{1,2} = \pm \sqrt{\frac{p\,q}{p+q}}.$$

Aus (1a) und (3) folgt:

$$(\nu_{\pm n} - \nu_0)\,\tau = \pm n. \tag{5}$$

Hier ist $\tau$ die Zeit des Übergangs $\frac{h(p+q)}{a}$. Es ist also der Halbwert der Breite

$$\pm\frac{b}{2} = \nu_{1,2} - \nu_0 = \frac{\sqrt{\frac{pq}{p+q}}}{\tau}. \tag{6}$$

Dieser Wert ist meßbar. Wir wollen ihn und die anderen Größen, die einen direkten physikalischen Sinn haben, in den Ausdruck (4) einführen:

$$W_{\pm n} = \frac{2}{\sqrt{2\pi b\tau}} e^{-\frac{2(\nu-\nu_0)^2}{b^2}}.$$

In der Nachbarschaft von $\nu_0$ kann man angenähert setzen:

$$W_{\pm n} = \frac{2}{\sqrt{2\pi b\tau}} \frac{1}{1+\frac{2(\nu-\nu_0)^2}{b^2}}. \tag{7}$$

Zu demselben Wert führt im Gebiete hoher Quantenzahlen auch die korrespondenzmäßige Betrachtung des Abklingens eines harmonischen Oszillators. Die Energie nimmt bei einem solchen exponentiell infolge der Ausstrahlung ab. Es sei ihr Wert gegeben durch

$$E = E_0 e^{-\gamma t}.$$

Dem entspricht eine Abnahme der Amplitude $x$ nach dem Gesetz

$$x = C_0 e^{-\frac{\gamma t}{2}} \cos(2\pi\nu_0).$$

Die Entwicklung von $x$ in ein Fourierintegral ergibt

$$x = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{C_0}{\sqrt{\frac{\gamma^2}{4}+4\pi^2(\nu-\nu_0)^2}} \cos\left(2\pi\nu t+\beta(\nu)\right)d\nu$$

oder, da für alle negativen Werte von $\nu$ der Nenner sehr groß ist,

$$x = \int_{0}^{\infty} \frac{C_0}{\sqrt{\frac{\gamma^2}{4}+4\pi^2(\nu-\nu_0)^2}} \cos\left(2\pi\nu t+\beta(\nu)\right)d\nu\,*.$$

* Vgl. A. Landé, ZS. f. Phys. **35**, 319, 1926 oder W. Pauli jun., Handb. d. Phys. Bd. XXIII, S. 70.

Es ergibt sich Übereinstimmung der Amplitudenquadrate mit (7) für $b = \frac{\gamma}{2\pi\sqrt{2}}$. Die Dämpfungskonstante $\gamma$ hat beim harmonischen Oszillator den Wert

$$\gamma = \frac{8\pi^2 e^2 \nu^2}{3 c^3 m}.$$

Um die in unseren Gleichungen vorhandenen drei Unbekannten $a$ $p$ und $q$ berechnen zu können, brauchen wir außer (1a) und (6) noch eine dritte Gleichung. Es existiert nun außer $\nu$ und $b$ noch eine dritte meßbare Größe, nämlich die Zeit $\tau$ der Aussendung eines Lichtquants. Diese Zeit ist nämlich identisch mit der Abklingungszeit des erregten Zustandes. Wir knüpfen, um das zu beweisen, an die bekannten Experimente von W. Wien und Dempster an. Von diesen Forschern wurden zum Leuchten angeregte Kanalstrahlen aus einem Raum mit höherem Gasdruck in einen zweiten, stark evakuierten gesandt. Hier durchliefen sie eine freie Wegstrecke und zeigten dabei ein exponentielles Abklingen ihrer Leuchtintensität. Aus ihrer Weglänge und ihrer Geschwindigkeit kann man die Zeitdauer des Nachleuchtens bestimmen. Um unsere Theorie mit dieser Erfahrung in Übereinstimmung zu bringen, nehmen wir an, daß die $N(p+q)$ Elementarprozesse, die mit dem Zerfall von $N$ Atomen verbunden sind, wie bei radioaktiven Substanzen nach dem Gesetz

$$A = N(p+q)(1 - e^{-\gamma t})$$

abklingen. $A$ ist die Anzahl der in der Zeit $t$ stattgefundenen Elementarprozesse. Die Intensität des Nachleuchtens ist proportional der Zahl der in der Zeiteinheit sich abspielenden Prozesse, also proportional der Größe

$$\frac{dA}{dt} = \gamma N(p+q) e^{-\gamma t}.$$

Zu Beginn ist die Größe gleich $\gamma N(p+q)$. Nach der Zeit $1/\gamma$ ist sie gleich $\frac{\gamma N(p+q)}{e}$. Diese Zeit ist das Maß der Abklingung.

Nehmen wir nun an, daß die Kanalstrahlen sich in dem Erregerraum im Strahlungsgleichgewicht befunden haben, so gibt $\gamma N(p+q)$ auch die Zahl der in diesem Raum in der Zeiteinheit stattfindenden Elementarprozesse an. Es erfolgen also in $1/\gamma$ Sekunden $N(p+q)$ Elementarprozesse, oder mit anderen Worten, es wird im Strahlungsgleichgewicht pro Atom in der Zeit $1/\gamma$ ein Lichtquant ausgesandt.

Diesen Wert $\gamma = \frac{1}{\tau}$ nennt man auch die Übergangswahrscheinlichkeit $A_m^n$ des Zustandes $n$ zum Zustand $m$. Diese Zeit $\tau$ ist aber nur in

dem einen Ausnahmefall, daß es nur einen möglichen spontanen Übergang von $n$ aus gibt, gleich der beobachteten Nachleuchtdauer. Sind mehrere spontane Übergänge von $n$ aus möglich, zu denen auch im allgemeinen verschiedene Übergangswahrscheinlichkeiten gehören, so ist die tatsächliche Nachleuchtdauer $\tau_n$ und diese Übergangswahrscheinlichkeiten sind durch die Gleichung $\frac{1}{\tau_n} = \sum_m A_m^n$ verbunden. Die Summe $\sum_m A_m^n$ haben wir in allen unseren Gleichungen für $\gamma$ zu setzen*. Es ist daher die natürliche Linienbreite für alle möglichen spontanen Übergänge von $n$ aus dieselbe, und zwar

$$b = \frac{\sum_m A_m^n}{2\pi\sqrt{2}}.$$

Die Länge eines Lichtquants, das beim Übergang von $n$ nach einem bestimmten Zustand $m_0$ ausgesandt wird, ist dagegen durch die Emissionszeit $\tau = \frac{1}{A_{m_0}^n}$ bestimmt, also durch die Zeit, die erforderlich wäre, wenn es nur diesen einen Übergang geben würde.

Wir haben also in der Tat drei Gleichungen zur Berechnung von $a$, $p$, $q$, nämlich:

$$\nu = \frac{aq}{h(p+q)}, \qquad \frac{b}{2} = \pm \frac{\sqrt{\frac{pq}{p+q}}}{\tau}, \qquad \tau = \frac{h(p+q)}{a}.$$

Ihre Lösungen sind $q = \nu\tau$ und $p \sim \frac{b^2\tau^2}{4}$. Der Wert $q$ ist stets eine große Zahl, und $p$ wird um so größer, je größer $\sum_m A_m^n$ im Verhältnis zu $A_{m_0}^n$ ist, je mehr also die korrespondenzmäßige Auffassung berechtigt ist. Im Gebiet höherer Quantenzahlen und kleiner Quantensprünge ist also unsere Annahme auf S. 105, die uns die Möglichkeit gab, (4a) durch (4b) zu ersetzen, gerechtfertigt**. Nähert sich dagegen der Wert $b\tau$ der Einheit, so müßte nach unserer Auffassung die Gewichtsfunktion durch (4a) gegeben sein. Es müßten daher solche Linien einen asymmetrischen Bau aufweisen.

* Vgl. hierzu Pauli, Handb. d. Phys. XXIII, S. 11, 71, 78, 98.

** Für die beiden Komponenten der $D$-Linie hat Minkowski die natürliche Linienbreite gemessen und alle Folgerungen der Theorie bestätigt gefunden (Naturwissensch. 13, 1091, 1915).

## Kapitel 3.

Zum Schluß wollen wir unsere Theorie in Beziehung zur Quantenmechanik setzen. Die Übergangswahrscheinlichkeiten $W_{\pm n}$ sind begrifflich verschieden von den Übergangswahrscheinlichkeiten $a_{ik}^2$ der Heisenberg-Born-Jordanschen Quantenmechanik ($q_{ik} = a_{ik} e^{2\pi i \nu_{ik} t}$), denn wir fragten nicht nach der Wahrscheinlichkeit des Übergangs eines Zustandes $i$ in einen anderen $k$ (Wahrscheinlichkeiten a priori). Wir setzten vielmehr voraus, daß ein solcher Übergang von $i$ nach $k$ schon stattgefunden hat, und fragten nach der Wahrscheinlichkeit $W_{\pm n}$, daß dieser Übergang nach einem bestimmten Modus unter Emission von Wellen $\nu_{ik}^{\pm n}$ sich vollzogen hat (Wahrscheinlichkeiten a posteriori). Es muß also bei uns sein $\sum W_{\pm n} = 1$, denn auf irgend eine Weise muß der Übergang sich vollzogen haben.

Wir verifizieren diese Gleichung, indem wir bilden:

$$\left(\frac{p}{p+q} + \frac{q}{p+q}\right)^{p+q} = \sum^n \frac{(p+q)!}{(q \pm n)!\,(p \mp n)!} \left(\frac{q}{p+q}\right)^{q \pm n} \left(\frac{p}{p+q}\right)^{p+n} = 1. \quad (1)$$

Wir mußten deshalb auch die Wahrscheinlichkeiten bei unserer Fragestellung, da nur zwei verschiedene Prozesse, nämlich die $p$- und $q$-Prozesse, möglich sind, kontradiktorisch ansetzen. Wenn man aber nach den Wahrscheinlichkeiten a priori fragt, dann sind nach jedem der verschiedenen Zustände $k$ von einem vorgegebenen $i$ $p$- und $q$-Prozesse möglich (wenn auch die Wahrscheinlichkeiten $a_{ik}^2$ in Ausnahmefällen Null sein können). Es ist also für einen bestimmten Übergang die Wahrscheinlichkeit eines $p$- und $q$-Prozesses nicht mehr kontradiktorisch. Man erkennt auch sofort, daß das Verhältnis der $W_{\pm n}$, und nur dieses hat physikalische Bedeutung, nur von dem Verhältnis dieser beiden Wahrscheinlichkeiten abhängt, denn ersetzt man $\frac{p}{p+q}$ und $\frac{q}{p+q}$ durch $\frac{mp}{p+q}$ und $\frac{mq}{p+q}$, so multiplizieren sich die $W_{\pm n}$ nur mit $m^{p+q}$. Diese Größe, die für jeden Übergang eine neue charakteristische Konstante darstellt, identifiziert mit der Heisenbergschen $a_{ik}^2$. Wenn nämlich unsere Auffassung der Entstehung der natürlichen Linienbreite berechtigt ist, so muß die Summe der Wahrscheinlichkeiten aller subspektroskopischen Linien, aus denen sich eine spektroskopische zusammensetzt, gleich der Gesamtwahrscheinlichkeit $a_{ik}^2$ sein. Es ist also

$$m^{p+q} \sum W_{\pm n} = a_{ik}^2.$$

Daher nach (1)

$$m^{p+q} = a_{ik}^2.$$

Es muß ferner auch die im Mittel von einem Atom ausgestrahlte Gesamtenergie der Gleichung genügen: $E_i - E_k = h\nu_{ik}$. Diese Gleichung ist nicht selbstverständlich, denn die Gewichte der Nebenübergänge verteilen sich nicht im strengen Sinne symmetrisch um den Hauptübergang. Das ist nur bei der nur angenähert gültigen Formel (4b), S. 105, der Fall. Wir berechnen jetzt die ausgestrahlte Energie. An einem solchen Übergang seien $N$ Atome beteiligt. Dann ist die Zahl derer, die $q \pm n$ Wellen ausstrahlen, $N W_{\pm n}$. Dieser Ausdruck, multipliziert mit der für alle Wellen gleichen Energie $\frac{a}{p+q}$ und der Wellenzahl $q \pm n$, ergibt die ausgestrahlte Energie eines der Wellenzüge der Übergangsschar. Die Summe ist also

$$\sum_n N W_{\pm n} \frac{a(q \pm n)}{p+q}.$$

Diese Summierung vollziehen wir am einfachsten auf folgende Weise. Wir gehen aus von der den binomischen Lehrsatz in einem Spezialfall darstellenden Gleichung (1). Indem wir vorübergehend $\frac{p}{p+q}$ und $\frac{q}{p+q}$ und $p+q$ als voneinander unabhängig ansehen, was gestattet ist, da die Gleichung an diese speziellen Werte nicht gebunden ist, differenzieren wir (1) partiell nach $\frac{q}{p+q}$. Nach Multiplikation mit $\frac{aq}{(p+q)^2}$ ergibt sich, indem man nun für $\frac{p}{p+q} + \frac{q}{p+q}$ den Wert 1 setzt, das gegewünschte Resultat:

$$\sum_n N W_{\pm n} \frac{a(q \pm n)}{p+q} = N \frac{aq}{p+q} = N h \nu_{ik}. \tag{2}$$

Es ist also im Mittel die Frequenzbedingung streng erfüllt. Das gleiche gilt auch für die Heisenbergsche Quantenbedingung, wenn man statt der Hauptübergänge $\nu_{ik} = \frac{aq}{h(p+q)}$ mit der Wahrscheinlichkeit $a_{ik}^2$ alle Übergänge $= \frac{a(q \pm n)}{h(p+q)}$ mit den Wahrscheinlichkeiten $a_{ik}^2 W_{\pm n}$ in Rechnung setzt, denn zufolge (2) ist

$$\sum_{n,k} \nu_{ik}^{\pm n} a_{ik}^2 W_{\pm n} = \sum_k \nu_{ik} a_{ik}^2.$$

# Über die Beziehung zwischen den Ausdehnungskoeffizienten und den Kompressibilitätskoeffizienten der Flüssigkeiten.

(Dritte Mitteilung *.)

Von **V. S. Vrkljan** in Zagreb.

(Eingegangen am 22. Februar 1928.)

Es wird gezeigt, daß sich die Beziehung zwischen den Ausdehnungs- und Kompressibilitätskoeffizienten gegen I viel vereinfachen läßt, wenn man die Definition des Ausdehnungskoeffizienten ändert. Trotz dieser Vereinfachung wird der Gültigkeitsbereich der erwähnten Beziehung (unter Anwendung der Näherungen für den Ausdehnungs- und Kompressibilitätskoeffizienten) gegen I bei weitem übertroffen. Schließlich wird die allgemeine Formel für das Dichtemaximum des Wassers und einiger Lösungen abgeleitet.

In I haben wir die mathematisch-physikalische Beziehung zwischen den Ausdehnungskoeffizienten und den Kompressibilitätskoeffizienten der Flüssigkeiten entwickelt. Auf Grund des von Amagat vorliegenden Beobachtungsmaterials wurden dann in I und II die Näherungen dieser (streng entwickelten) Beziehung diskutiert.

Da aber die durch die Gleichung (12) in I gegebene strenge Beziehung zwischen den Ausdehnungs- und Kompressibilitätskoeffizienten ziemlich kompliziert ist, und da sie sich noch mehr komplizieren würde, wenn man statt der Temperatur $0^0$ (normale Schmelztemperatur des Eises) eine beliebige Temperatur $t_0$ in die Rechnung einführen möchte, so ist es zweckmäßig, eine einfachere und doch strenge Beziehung zwischen den genannten Koeffizienten zu suchen.

Wie sich zeigen wird, gelingt dies durch eine Abänderung der Definition [(1) in I] des Ausdehnungskoeffizienten. Wenn man nämlich den Ausdehnungskoeffizienten $\alpha_{mn}$ beim Druck $p_m$ und bei der Temperatur $t_n$ durch die Gleichung

$$\alpha_{mn} = \frac{1}{v_{mn}} \cdot \frac{\partial v_{mn}}{\partial t_n} \tag{1}$$

definiert, wo $v_{mn}$ das Volumen der Flüssigkeit bei dem Druck $p_m$ und der Temperatur $t_n$ bedeutet, so wird der mittlere Ausdehnungkoeffizient beim Druck $p_m$ und im Temperaturintervall $t_2 - t_1$ durch die Formel

$$\overline{\alpha}_{m,\,1-2} = \frac{\ln v_{m2} - \ln v_{m1}}{t_2 - t_1} \tag{2}$$

* Die erste Mitteilung ist in der ZS. f. Phys. **37**, 458—468, 1926, die zweite in derselben Zeitschrift **40**, 270—277, 1926 abgedruckt; wir werden sie hier kurz mit I bzw. II bezeichnen.

bestimmt. Als Definitionen der Kompressibilitätskoeffizienten werden hier die Gleichungen (3) und (4) aus I, d. h.

$$\chi_{mn} = -\frac{1}{v_{mn}} \cdot \frac{\partial v_{mn}}{\partial p_m} \tag{3}$$

und

$$\overline{\chi}_{1-2,n} = -\frac{\ln v_{2n} - \ln v_{1n}}{p_2 - p_1} \tag{4}$$

beibehalten.

Wenn man jetzt wieder analog wie in I von $v_{1,1}$ zu $v_{2,2}$ über $v_{2,1}$ bzw. über $v_{1,2}$ übergeht, so erhält man im ersten Falle

$$v_{2,2} = v_{1,1} \cdot e^{\overline{\alpha}_{2,1-2}(t_2-t_1) - \overline{\chi}_{1-2,1}(p_2-p_1)} \tag{5}$$

und im zweiten Falle

$$v_{2,2} = v_{1,1} \cdot e^{\overline{\alpha}_{1,1-2}(t_2-t_1) - \overline{\chi}_{1-2,2}(p_2-p_1)}. \tag{6}$$

Durch die Vergleichung der beiden für $v_{2,2}$ erhaltenen Ausdrücke ergibt sich die Gleichung

$$\overline{\alpha}_{2,1-2}(t_2-t_1) + \overline{\chi}_{1-2,2}(p_2-p_1) = \overline{\alpha}_{1,1-2}(t_2-t_1) + \overline{\chi}_{1-2,1}(p_2-p_1) \tag{7}$$

als strenge mathematisch-physikalische Beziehung zwischen den zwei Ausdehnungskoeffizienten $\overline{\alpha}_{1,1-2}$, $\overline{\alpha}_{2,1-2}$ und den zwei Kompressibilitätskoeffizienten $\overline{\chi}_{1-2,1}$, $\overline{\chi}_{1-2,2}$.

Wie man sieht, ist die hier gewonnene Beziehung (7) viel einfacher als die durch die Gleichung (12) in I angegebene. Der Form nach entspricht sie der Gleichung (19) in I, nur mit dem Unterschied, daß sie jetzt wegen der Abänderung der Definition des Ausdehnungskoeffizienten streng erfüllt ist, während sie dort in I nur als erste Annäherung angegeben war.

Aus der Gleichung (7) kann man durch Grenzübergänge $\lim(t_2 - t_1) = 0$ bzw. $\lim(p_2 - p_1) = 0$ ermitteln:

$$\alpha_{2,1} = \alpha_{1,1} - \frac{\partial \overline{\chi}_{1-2,1}}{\partial t_1}(p_2 - p_1) \tag{8}$$

und

$$\chi_{1,2} = \chi_{1,1} - \frac{\partial \overline{\alpha}_{1,1-2}}{\partial p_1}(t_2 - t_1), \tag{9}$$

wovon die erstere Gleichung der Gleichung (15) in I entspricht.

Endlich kann man (analog wie in I) aus den Formeln (8) und (9) — wie auch direkt aus den Definitionen (1) und (3) — zu der Gleichung

$$\frac{\partial \alpha_{1,1}}{\partial p_1} = -\frac{\partial \chi_{1,1}}{\partial t_1} \tag{10}$$

kommen, die der Formel (17) in I entspricht.

Wie wir sehen, sind die hier abgeleiteten Beziehungen zwischen den Ausdehnungs- und Kompressibilitätskoeffizienten tatsächlich viel einfacher als die in I angegebenen.

Wie sich zeigt, ist es für die praktische Auswertung nach der Formel (7) eines der Ausdehnungskoeffizienten oder eines der Kompressibilitätskoeffizienten* nicht nötig, daß die bekannten Ausdehnungs- bzw. Kompressibilitätskoeffizenten genau auf Grund der Definitionen (2) oder (4) berechnet sind. Vielmehr genügen dazu Annäherungen, die wir aus der Reihenentwicklung des Ausdrucks $\ln \frac{v_{m2}}{v_{m1}}$ oder $\ln \frac{v_{2n}}{v_{1n}}$ folgern. Als erste Annäherungen von (2) und (4) bekommt man

$$\overline{\alpha}'_{m,1-2} \doteq \frac{1}{\frac{1}{2}(v_{m1}+v_{m2})} \cdot \frac{v_{m2}-v_{m1}}{t_2-t_1} \tag{11}$$

und

$$\overline{\chi}'_{1-2,n} \doteq -\frac{1}{\frac{1}{2}(v_{2n}+v_{1n})} \cdot \frac{v_{2n}-v_{1n}}{p_2-p_1}. \tag{12}$$

Wir sehen, daß diese Formeln eine ziemliche Ähnlichkeit mit den Definitionen der Ausdehnungs- und Kompressibilitätskoeffizienten haben, welche im Jahre 1915 von Seitz und Lechner** eingeführt sind.

Wir gehen jetzt zur Prüfung der Genauigkeit der Formel (7), wenn wir uns der Annäherungen (11) und (12) bedienen. Wir werden uns in unseren sämtlichen Betrachtungen ausschließlich der experimentellen Angaben von P. W. Bridgman*** bedienen.

In der Tabelle 1 sind die Ausdehnungskoeffizienten angeführt, die uns zur Berechnung der Kompressibilitätskoeffizienten bei der höheren Temperatur (80°) auf Grund der Gleichung (7) dienten.

In der Tabelle 2 sind die mittleren Kompressibilitätskoeffizienten der von Bridgman gemessenen Flüssigkeiten zusammengestellt, und zwar sowohl die nach der Gleichung (12) direkt gefundenen, als auch die nach der Gleichung (7) indirekt berechneten Werte.

Da der Fehler der Annäherungen (11) und (12) desto kleiner ist, je kleiner die Intervalle der Temperatur und des Druckes sind, so müssen wir auf Grund der Tabelle 2 schließen, daß die Berechnungen eines der

* Wenn andere in derselben Formel (7) sich befindliche Größen bekannt sind.

** W. Seitz und G. Lechner, Ann. d. Phys. (4) 49, 93—115, 1916. W. Seitz, H. Alterthum und G. Lechner, ebenda, S. 85—92.

*** Siehe z. B. Landolt-Börnstein, Physikalisch-Chemische Tabellen, 5. Aufl., II, S. 1226, 1923. Die Originalabhandlung von P. W. Bridgman in Proc. Amer. Acad. 49, 1, 1913 war mir leider nicht zugänglich.

Tabelle 1.

| Flüssigkeit | Druck in kg*/cm² | Mittlere Ausdehnungskoeffizienten im Temperaturintervall 20 bis 80°, gefunden nach (11) | Flüssigkeit | Druck in kg*/cm² | Mittlere Ausdehnungskoeffizienten im Temperaturintervall 20 bis 80° gefunden nach (11) |
|---|---|---|---|---|---|
| Methylalkohol | 1 | $120 \cdot 10^{-5}$ | Aceton | 1 000 | $94 \cdot 10^{-5}$ |
| | 12 000 | 39 | | 8 000 | 42 |
| Äthylalkohol | 1 | 114 | Schwefelkohlenstoff | 1 | 119 |
| | 12 000 | 35 | | 12 000 | 34 |
| Propylalkohol | 1 | 110 | Phosphor trichlorid | 1 | 126 |
| | 12 000 | 30 | | 12 000 | 35 |
| Isobutylalkohol | 1 | 108 | Äthylchlorid | 500 | 110 |
| | 12 000 | 36 | | 12 000 | 37 |
| Amylalkohol | 1 | 100 | Äthylbromid | 1 000 | 92 |
| | 12 000 | 31 | | 12 000 | 34 |
| Äthyläther | 500 | 117 | Äthyljodid | 1 | 114 |
| | 12 000 | 34 | | 12 000 | 32 |

Tabelle 2.

| Flüssigkeit | Druckintervall in kg*/cm² | Temperatur | Mittlere Kompressibilitätskoeffizienten, gefunden nach (12) | $\frac{1}{12}\overline{\chi'}^3_{1-2,\,n}\,(p_2-p_1)^2$ | Mittlere Kompressibilitätskoeffizienten, berechnet nach (7) |
|---|---|---|---|---|---|
| Methylalkohol . | 1–12 000 | 20° | $251 \cdot 10^{-7}$ | $2 \cdot 10^{-7}$ | |
| | | 80 | 291 | 3 | $292 \cdot 10^{-7}$ |
| Äthylalkohol . . | 1–12 000 | 20 | 253 | 2 | |
| | | 80 | 291 | 3 | 292 |
| Propylalkohol . | 1–12 000 | 20 | 216 | 1 | |
| | | 80 | 255 | 2 | 256 |
| Isobutylalkohol . | 1–12 000 | 20 | 236 | 2 | |
| | | 80 | 272 | 2 | 272 |
| Amylalkohol . . | 1–12 000 | 20 | 223 | 1 | |
| | | 80 | 257 | 2 | 258 |
| Äthyläther . . | 500–12 000 | 20 | 254 | 2 | |
| | | 80 | 296 | 3 | 297 |
| Aceton . . . . | 1000– 8 000 | 20 | 271 | 1 | |
| | | 80 | 315 | 1 | 316 |
| Schwefelkohlenstoff . | 1–12 000 | 20 | 242 | 2 | |
| | | 80 | 284 | 3 | 285 |
| Phosphortrichlorid . . | 1–12 000 | 20 | 229 | 1 | |
| | | 80 | 273 | 2 | 275 |
| Äthylchlorid . . | 500–12 000 | 20 | 261 | 2 | |
| | | 80 | 299 | 3 | 299 |
| Äthylbromid . . | 1000–12 000 | 20 | 209 | 1 | |
| | | 80 | 241 | 1 | 241 |
| Äthyljodid . . | 1–12 000 | 20 | 246 | 2 | |
| | | 80 | 285 | 3 | 287 |

Koeffizienten auf Grund der Gleichung (7), wenn die anderen drei Koeffizienten nach den Gleichungen (11) und (12) gefunden sind, für sämtliche Intervalle zwischen 20 und 80° und zwischen 1 und 12000 kg*/cm² gültig bleiben (mit einem Fehler sicher $< 10^{-6}$), selbstverständlich nur für die in der Tabelle aufgeführten Flüssigkeiten.

Die vorliegenden Annäherungen (11) und (12) gestatten uns, den Fehler dieser Annäherungen selbst, d. h. den Unterschied zwischen $\overline{\alpha}_{m,1-2}$ und $\overline{\alpha}'_{m,1-2}$ bzw. zwischen $\overline{\chi}'_{1-2,n}$ und $\overline{\chi}_{1-2,n}$ abzuschätzen. Denn entwickelt man (2) und (4) in Reihen und bricht die Entwicklung mit dem zweiten Gliede ab, so bekommt man bei Beachtung von (11) und (12)

$$\overline{\alpha}_{m,1-2} = \overline{\alpha}'_{m,1-2} + \tfrac{1}{12}\,\overline{\alpha}'^{3}_{m,1-2}(t_2 - t_1)^2 + \cdots \tag{13}$$

und

$$\overline{\chi}_{1-2,n} = \overline{\chi}'_{1-2,n} + \tfrac{1}{12}\,\overline{\chi}'^{3}_{1-2,n}(p_2 - p_1)^2 + \cdots \tag{14}$$

Um die Genauigkeit der nach den Gleichungen (11) und (12) direkt gefundenen Werte mit den wahren mittleren Koeffizienten (2) und (4) zu vergleichen, genügt es, den Ausdruck $\frac{1}{12}\,\overline{\alpha}'^{3}_{m,1-2}(t_2 - t_1)^2$ bzw. den Ausdruck $\frac{1}{12}\,\overline{\chi}'^{3}_{1-2,n}(p_2 - p_1)$ zu berechnen, da weitere Glieder der Reihenentwicklung so klein sind, daß unsere Berechnungen nicht im geringsten von ihnen beeinflußt werden. Ja sogar selbst das zweite Glied $\frac{1}{12}\,\overline{\alpha}'^{3}_{m,1-2}(t_2 - t_1)^2$ beeinflußt die nach (11) gefundenen Werte nicht, wie man sich sehr leicht durch den größten $\overline{\alpha}'^{3}_{m,1-2}$ der Tabelle 1 überzeugen kann. Erst das zweite Glied der Entwicklung (14) beeinflußt die nach der Gleichung (12) gefundenen Werte, und zwar höchstens im Betrage von $3 \cdot 10^{-7}$, wie man das aus der Tabelle 2 ersieht.

Wir werden noch zwei Bemerkungen über die Gleichung (8) machen.

1. Wenn wir setzen

$$\alpha = \alpha_{m0} + a_m t_n + b_m t_n^2 + c_m t_n^3 + \cdots \tag{15}$$

und

$$\overline{\chi}_{1-2,n} = \overline{\chi}_{1-2,0} + \overline{h}_{1-2} t_n + \overline{k}_{1-2} t_n^2 + \overline{l}_{1-2} t_n^3 + \cdots, \tag{16}$$

welche Gleichungen für jedes $t$ in einem gegebenen Intervall zwischen $t'$ und $t''$ gültig sein sollen und wo $a_m, b_m, \ldots$ bzw. $\overline{h}_{1-2}, \overline{k}_{1-2}, \ldots$ die vom Druck $p_m$ bzw. vom Druckintervall $p_2 - p_1$ abhängigen Größen bedeuten, so geht die Gleichung (8) durch diese Substitution in die Gleichung

$$\begin{aligned}\alpha_{2,0} + a_2 t_1 + b_2 t_1^2 + \cdots = {} & \alpha_{1,0} + a_1 t_1 + b_1 t_1^2 + \cdots \\ & - (\overline{h}_{1-2} + 2\overline{k}_{1-2} t_1 + 3\overline{l}_{1-2} t_1^2 + \cdots)\,\Delta p\end{aligned} \tag{17}$$

über; hier bedeutet $\Delta p$ das Druckintervall $p_2 - p_1$. Da aber dieselbe Gleichung für jedes $t_1$ im Intervall $t' \rightarrow t''$ befriedigt sein muß, so ergibt sich daraus

$$\bar{h}_{1-2} = \frac{\alpha_{1,0} - \alpha_{2,0}}{\Delta p}, \quad \bar{k}_{1-2} = \frac{a_1 - a_2}{2 \,.\, \Delta p}, \quad \bar{l}_{1-2} = \frac{b_1 - b_2}{3 \,.\, \Delta p}, \cdots, \tag{18}$$

und so kann man jetzt endlich in demselben Temperaturintervall die Abhängigkeit des Kompressibilitätskoeffizienten von der Temperatur durch die Größen $\alpha_{m0}, a_m, b_m, \cdots$ ausgedrückt erhalten:

$$\bar{\chi}_{1-2,n} = \bar{\chi}_{1-2,0} + \frac{\alpha_{1,0} - \alpha_{2,0}}{\Delta p} t_n + \frac{a_1 - a_2}{2 \,.\, \Delta p} t_n^2 + \frac{b_1 - b_2}{3 \,.\, \Delta p} t_n^3 + \cdots \tag{19}$$

2. Die Gleichung (8) erlaubt uns, das Dichtemaximum des Wassers bei dem höheren Drucke $p_2$ zu berechnen, wenn dasjenige bei dem niederen Drucke $p_1$ (noch mit einigen Angaben) bekannt ist.

Wenn man nämlich in der Gleichung (8) $t_2$ statt $t_1$ schreibt [was wegen $\lim (t_2 - t_1) = 0$ möglich ist] und verlangt, daß die Temperatur $t_2$ gerade die Temperatur des Dichtemaximums bei dem Drucke $p_2$ bedeutet, so muß (wegen $\alpha_{2,2} = 0$)

$$\alpha_{1,2} = \frac{\partial \bar{\chi}_{1-2,2}}{\partial t_2} (p_2 - p_1) \tag{20}$$

sein. Diese Gleichung ist allgemeiner als die schon bekannte (und auf andere Weise erhaltene) Gleichung von van der Waals*. Sie enthält nämlich in sich nicht nur die Gleichung von van der Waals, sondern auch die Formeln von Lussana** als Annäherungen, wie man sich durch die Reihenentwicklung [siehe (15) und (16)] leicht überzeugt.

### Zusammenfassung (für alle drei Mitteilungen).

In I und hier in der dritten Mitteilung wurde zuerst die Beziehung zwischen den Ausdehnungs- und Kompressibilitätskoeffizienten streng entwickelt, und zwar auf Grund verschiedener Definitionen des Ausdehnungskoeffizienten. Es wurde dann in I und in II der Gültigkeitsbereich der in I entwickelten Näherungen auf Grund der von Amagat ausgeführten Messungen diskutiert (aber ohne eine strengere Angabe des Fehlers, da sich leider Amagat über den Fehler seiner Messungen nicht geäußert hat).

---

* J. D. van der Waals, Beibl. z. d. Ann. d. Phys. **1**, 511—513, 1877.

** Vgl. z. B. O. D. Chwolson, Lehrb. d. Phys., 2. Aufl., $III_1$, 1922, S. 130. Die Originalabhandlung von Lussana in Nuov. Cim. (4) **2**, 233, 1895 war mir leider nicht zugänglich.

Hier in der dritten Mitteilung wurde gezeigt, daß sich die erwähnte Beziehung zwischen den Ausdehnungs- und Kompressibilitätskoeffizienten durch eine entsprechende Definition des Ausdehnungskoeffizienten nicht nur vereinfachen läßt, sondern daß — trotz der Verwendung der ersten Näherung für den Ausdehnungs- und Kompressibilitätskoeffizienten — ein Gültigkeitsbereich erreicht wird, welcher den Gültigkeitsbereich der in I angeführten Näherungen bei weitem übertrifft.

Als Anwendung der oben genannten Beziehung wurde schließlich die allgemeine Gleichung für das Dichtemaximum des Wassers und einiger Lösungen abgeleitet, welche in sich die Gleichung von van der Waals und die Formeln von Lussana als spezielle Näherungen enthält.

Zagreb (Kroatien), Februar 1928.

---

# Über die Energie des He-Atoms und des positiven $H_2$-Ions im Normalzustande.

Von **B. N. Finkelstein** und **G. E. Horowitz** in Leningrad.

(Eingegangen am 25. Februar 1928.)

**Es wird durch Anwendung des Ritzschen Verfahrens die Energie des normalen He-Atoms als Grenzwert der Energie der Wasserstoffmolekel erhalten und ferner die Energie des positiven Wasserstoffmolekel-Ions im Normalzustande berechnet.**

In einer vor kurzem erschienenen Arbeit hat Wang* über die Anwendung des Ritzschen Verfahrens auf die Berechnung der Energie des Grundzustandes der Wasserstoffmolekel berichtet.

Wenn man in erster Annäherung von der Kernbewegung absieht, so wird die zur Ermittlung der Energie $E$ aufgestellte Gleichung folgenderweise lauten:

$$\int L[\psi]\,\psi\,d\tau = 0, \tag{1}$$

wo $L[\psi]$ den Ausdruck bedeutet, den man aus der entsprechenden Schrödingerschen Gleichung

$$L[\chi] = 0 \tag{2}$$

erhält, wenn ihre Lösung $\chi$ in erster Annäherung durch irgend eine Funktion $\psi$ approximiert wird. Dabei muß ausdrücklich betont werden, daß die Genauigkeit dieser ersten Annäherung von der Wahl der approximierenden Funktion abhängt.

Es kann im allgemeinen vorausgesetzt werden, daß die Funktion $\psi$ von einem unbekannten Parameter $Z$ (keine ganze Zahl!) abhängt, der in einer solchen Weise bestimmt werden soll, daß die beste Annäherung an die unbekannte Funktion $\chi$ erreicht wird. Aus der Gleichung (1) wird sich die Energie als Funktion dieses Parameters ergeben. Da die Energie im Grundzustand ein Minimum Minimorum hat, so muß die Bedingung

$$\frac{\partial E}{\partial Z} = 0 \tag{3}$$

befriedigt werden.

§ 1. Bei der Betrachtung der Wasserstoffmolekel wurde von Wang (l. c.) dieselbe approximierende Funktion

$$\psi = \psi_1 \varphi_2 + \psi_2 \varphi_1 \tag{4}$$

wie in der Arbeit von Heitler und London** angewandt, mit dem wesentlichen Unterschied, daß bei Wang $\psi_1$, $\psi_2$, $\varphi_1$, $\varphi_2$ die wasserstoffähnlichen Eigenfunktionen darstellen, die der „ungestörten Bewegung" des Elektrons im Felde der Ladung $+ Z\varepsilon$ ($\varepsilon$ die Elementarladung)

* S. C. Wang, Proc. Nat. Acad. Amer. **13**, 798, 1927.

** W. Heitler und F. London, ZS. f. Phys. **44**, 455, 1927.

entsprechen, während die letztgenannten Autoren von Anfang an $Z$ gleich Eins setzen.

Es ist noch zu bemerken, daß die von Heitler und London gefundene Lösung weder die maximale, der ersten Annäherung prinzipiell zugängliche Genauigkeit des Resultats garantiert, noch eine ganz offensichtliche und natürliche Forderung befriedigen kann: nämlich daß sie im Grenzfall, wenn der Kernabstand $R$ gleich Null gesetzt wird, die Energie des normalen Heliumatoms zwanglos liefert. Obwohl Sugiura* mittels eines Grenzüberganges den richtigen Zahlenwert erhalten hatte, ist sein Erfolg — wie man sich leicht überzeugen kann — durch einen zufälligen Rechenfehler verursacht. In Wirklichkeit aber wird man in diesem Falle durch den Grenzübergang die Energie des negativen Wasserstoffmolekel-Ions ($H_2^-$), aber in keinerlei Weise die des Heliumatoms erhalten.

Was nun die von Wang gefundene Lösung anbetrifft, so befriedigt sie die oben erwähnte Forderung. Dieser Grenzübergang wurde von Wang selbst nicht ausgeführt.

Wir stellen uns hier die Aufgabe, diesen Mangel auszufüllen. Um die etwas komplizierten Rechnungen zu vermeiden, werden wir für unsere hier gestellte spezielle Aufgabe eine andere approximierende Funktion, die nur für kleine Kernabstände gültig ist, wählen. Dieser Umstand hat für uns keine weitere Bedeutung, da wir keine Wasserstoffmolekel betrachten wollen, sondern uns mit dem Grenzfall — dem Heliumatom — begnügen.

Als approximierende Funktion $\psi$ wollen wir das Produkt $\varphi_1 \varphi_2$ zweier wasserstoffähnlicher Eigenfunktionen, die der „ungestörten Bewegung" der Elektronen im Felde der positiven Ladung $+Z\varepsilon$ entsprechen und auf den Mittelpunkt des Kernabstandes $2R$ als Koordinatenursprung bezogen sind, wählen.

Wenn man die Formeln

$$L[\psi] \equiv \Delta_{1,2}\psi + \frac{8\pi^2\mu}{h^2}\left(E + \frac{\varepsilon^2}{r_{a_1}} + \frac{\varepsilon^2}{r_{b_1}} + \frac{\varepsilon^2}{r_{a_2}} + \frac{\varepsilon^2}{r_{b_2}} - \frac{\varepsilon^2}{r_{12}}\right)\psi, \tag{5}$$

$$\Delta_{1,2} \equiv \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_2^2},$$

$$\psi = \varphi_1 \varphi_2 \tag{6}$$

$$\left.\begin{aligned} \Delta_1 \varphi_1 + \frac{8\pi^2\mu}{h^2}\left(Z^2 E_0 + \frac{Z\varepsilon^2}{r_{01}}\right)\varphi_1 &= 0, \\ \Delta_2 \varphi_2 + \frac{8\pi^2\mu}{h^2}\left(Z^2 E_0 + \frac{Z\varepsilon^2}{r_{02}}\right)\varphi_2 &= 0 \end{aligned}\right\} \tag{7}$$

* Y. Sugiura, ZS. f. Phys. 45, 484, 1927.

berücksichtigt, wo $\mu$ die Ruhmasse des Elektrons, $E_0$ die Energie des Grundzustandes des atomaren Wasserstoffs bedeutet, $r_{a_1}, r_{a_2}, r_{b_1}, r_{b_2}$ die Entfernungen der Elektronen von den Kernen, $r_{01}, r_{02}$ die Entfernungen der Elektronen vom Mittelpunkt des Kernabstandes $2R$, $r_{12}$ den gegenseitigen Abstand der Elektronen bezeichnen, so wird sich durch Einsetzen in (1)

$$\int\left(E - 2Z^2E_0 + \frac{\varepsilon^2}{r_{a_1}} + \frac{\varepsilon^2}{r_{b_1}} + \frac{\varepsilon^2}{r_{a_2}} + \frac{\varepsilon^2}{r_{b_2}} - \frac{Z\varepsilon^2}{r_{01}} - \frac{Z\varepsilon^2}{r_{02}} - \frac{\varepsilon^2}{r_{12}}\right)\varphi_1^2\varphi_2^2\,d\tau_1 d\tau_2 = 0$$

oder

$$E = 2Z^2E_0 - 4\varepsilon^2 J_1 + 2\varepsilon^2 Z J_2 + \varepsilon^2 J_3$$

ergeben, wo

$$\varphi_i = \frac{1}{\sqrt{\pi a^3}} e^{-\frac{r_{0i}}{a}};\quad a = \frac{a_0}{Z};\quad a_0 = \frac{h^2}{4\pi^2\mu\varepsilon^2} = 0{,}532\,\text{Å};\quad \int \varphi_i^2 d\tau_i = 1;$$

$$J_1 \equiv \int \frac{\varphi_i^2}{r_{ai}} d\tau_i = \int \frac{\varphi_i^2}{r_{bi}} d\tau_i = \frac{1}{R} - e^{-\frac{2Z}{a_0}R}\left(\frac{Z}{a_0} + \frac{1}{R}\right)^{*}; \tag{8}$$

$$J_2 \equiv \int \frac{\varphi_i^2}{r_{0i}} d\tau_i = \frac{Z}{a_0}; \tag{9}$$

$$J_3 \equiv \int \frac{\varphi_1^2\varphi_2^2}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 = \frac{5}{8}\frac{Z}{a_0} \quad (i = 1, 2). \tag{10}$$

Aus der Bedingung (3) folgt die Relation

$$Z = 2e^{-\frac{2Z}{a_0}R}\left(\frac{2Z}{a_0}R + 1\right) - \frac{5}{16}. \tag{11}$$

Aus der Formel (11) ist ohne weiteres zu ersehen, das das als approximierende Funktion gewählte Produkt (6) nur für kleine $R$ gültig bleibt, da für genügend große $R$ der Parameter $Z$ sogar negative Werte annehmen kann.

Bei $R = 0$ wird $Z = \frac{27}{16}$.

Dieselbe Größe wurde von Kellner** unmittelbar erhalten, indem er das Ritzsche Verfahren auf die dem normalen Heliumatom entsprechende Variationsaufgabe anwandte; für die Energie $E$ liefert sie einen Wert, der bis auf 2 % mit der experimentellen Größe übereinstimmt.

§ 2. Es scheint bemerkenswert, daß das hier geschilderte Verfahren auf das Wasserstoffmolekel-Ion bisher nicht angewandt worden ist. Die Lösung dieser Aufgabe kann ohne jegliche mathematische oder rein rechnerische Schwierigkeiten erhalten werden.

---

* A. Unsöld, Ann. d. Phys. (4) **82**, 355, 1927.

** G. Kellner, ZS. f. Phys. **44**, 91, 1927.

Dazu wollen wir eine approximierende Funktion folgender Gestalt:

$$\psi = \psi_1 + \psi_2, \tag{12}$$

betrachten, wo jetzt $\psi_1$ und $\psi_2$ die wasserstoffähnlichen Eigenfunktionen darstellen, die der „ungestörten Bewegung" eines einzigen Elektrons im Felde der Ladung $+Z\varepsilon$ entsprechen und auf jeden der Kerne als Koordinatenursprung bezogen sind, und wo aus reinen Bequemlichkeitsgründen der Kernabstand wieder gleich $R$ gesetzt ist.

Durch Berücksichtigung der Formeln

$$L[\psi] \equiv \Delta\psi + \frac{8\pi^2\mu}{h^2}\left(E + \frac{\varepsilon^2}{r_1} + \frac{\varepsilon^2}{r_2}\right)\psi = 0, \tag{13}$$

$$\left.\begin{aligned} \Delta\psi_1 + \frac{8\pi^2\mu}{h^2}\left(Z^2 E_0 + \frac{Z\varepsilon^2}{r_1}\right)\psi_1 = 0, \\ \Delta\psi_2 + \frac{8\pi^2\mu}{h^2}\left(Z^2 E_0 + \frac{Z\varepsilon^2}{r_2}\right)\psi_2 = 0, \end{aligned}\right\} \tag{14}$$

wo $r_1$ und $r_2$ die Entfernungen des Elektrons von den Kernen bedeuten, und nach dem Einsetzen in (1) wird man

$$\int\left\{(E - Z^2E_0)(\psi_1+\psi_2) + \varepsilon^2\left(\frac{1-Z}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right)\psi_1 + \varepsilon^2\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1-Z}{r_2}\right)\psi_2\right\}(\psi_1+\psi_2)\,d\tau = 0$$

oder

$$E = Z^2E_0 + \varepsilon^2\frac{(Z-1)J_2 - J_1 + (Z-2)J_4}{1+S} \tag{15}$$

bekommen, wo $J_1$ und $J_2$ sich durch (8) bzw. (9) ausdrücken und weiter

$$J_4 \equiv \int\frac{\psi_1\psi_2}{r_1}\,d\tau = \int\frac{\psi_1\psi_2}{r_2}\,d\tau = e^{-\frac{Z}{a_0}R}\left(\frac{Z}{a_0}R + 1\right)\frac{Z}{a_0},$$

$$S \equiv \int\psi_1\psi_2\,d\tau = e^{-\frac{Z}{a_0}R}\left(1 + \frac{Z}{a_0}R + \frac{1}{3}\frac{Z^2}{a_0^2}R^2\right)$$

bedeuten.

Führen wir die Bezeichnungen

$$\frac{R}{a_0} = u; \quad uZ = v$$

ein, so wird sich

$$W \equiv \frac{a_0}{\varepsilon^2}E = \frac{1}{u} - \frac{Z^2}{2} - \frac{Z - Z^2 + \frac{1}{u} - e^{-2uZ}\left(\frac{1}{u} + Z\right) + (2-Z)(Z^2u+Z)e^{-uZ}}{1 + e^{-uZ}\left(1 + uZ + \frac{1}{3}u^2Z^2\right)}$$

ergeben, oder

$$W = AZ + BZ^2, \tag{16}$$

berücksichtigt, wo $\mu$ die Ruhmasse des Elektrons, $E_0$ die Energie des Grundzustandes des atomaren Wasserstoffs bedeutet, $r_{a_1}, r_{a_2}, r_{b_1}, r_{b_2}$ die Entfernungen der Elektronen von den Kernen, $r_{01}, r_{02}$ die Entfernungen der Elektronen vom Mittelpunkt des Kernabstandes $2R$, $r_{12}$ den gegenseitigen Abstand der Elektronen bezeichnen, so wird sich durch Einsetzen in (1)

$$\int\left(E-2Z^2E_0+\frac{\varepsilon^2}{r_{a_1}}+\frac{\varepsilon^2}{r_{b_1}}+\frac{\varepsilon^2}{r_{a_2}}+\frac{\varepsilon^2}{r_{b_2}}-\frac{Z\varepsilon^2}{r_{01}}-\frac{Z\varepsilon^2}{r_{02}}-\frac{\varepsilon^2}{r_{12}}\right)\varphi_1^2\varphi_2^2\,d\tau_1 d\tau_2=0$$

oder
$$E = 2Z^2E_0 - 4\varepsilon^2 J_1 + 2\varepsilon^2 Z J_2 + \varepsilon^2 J_3$$

ergeben, wo

$$\varphi_i = \frac{1}{\sqrt{\pi a^3}}e^{-\frac{r_{0i}}{a}};\quad a=\frac{a_0}{Z};\quad a_0=\frac{h^2}{4\pi^2\mu\varepsilon^2}=0{,}532\,\text{Å};\quad \int\varphi_i^2 d\tau_i = 1;$$

$$J_1 \equiv \int\frac{\varphi_i^2}{r_{ai}}d\tau_i = \int\frac{\varphi_i^2}{r_{bi}}d\tau_i = \frac{1}{R} - e^{-\frac{2Z}{a_0}R}\left(\frac{Z}{a_0}+\frac{1}{R}\right)^{*}; \tag{8}$$

$$J_2 \equiv \int\frac{\varphi_i^2}{r_{0i}}d\tau_i = \frac{Z}{a_0}; \tag{9}$$

$$J_3 \equiv \int\frac{\varphi_1^2\varphi_2^2}{r_{12}}d\tau_1 d\tau_2 = \frac{5}{8}\frac{Z}{a_0}\quad (i = 1, 2). \tag{10}$$

Aus der Bedingung (3) folgt die Relation

$$Z = 2e^{-\frac{2Z}{a_0}R}\left(\frac{2Z}{a_0}R+1\right)-\frac{5}{16}. \tag{11}$$

Aus der Formel (11) ist ohne weiteres zu ersehen, das das als approximierende Funktion gewählte Produkt (6) nur für kleine $R$ gültig bleibt, da für genügend große $R$ der Parameter $Z$ sogar negative Werte annehmen kann.

Bei $R = 0$ wird $Z = \frac{27}{16}$.

Dieselbe Größe wurde von Kellner** unmittelbar erhalten, indem er das Ritzsche Verfahren auf die dem normalen Heliumatom entsprechende Variationsaufgabe anwandte; für die Energie $E$ liefert sie einen Wert, der bis auf 2 % mit der experimentellen Größe übereinstimmt.

§ 2. Es scheint bemerkenswert, daß das hier geschilderte Verfahren auf das Wasserstoffmolekel-Ion bisher nicht angewandt worden ist. Die Lösung dieser Aufgabe kann ohne jegliche mathematische oder rein rechnerische Schwierigkeiten erhalten werden.

---

* A. Unsöld, Ann. d. Phys. (4) 82, 355, 1927.

** G. Kellner, ZS. f. Phys. 44, 91, 1927.

Dazu wollen wir eine approximierende Funktion folgender Gestalt:

$$\psi = \psi_1 + \psi_2, \tag{12}$$

betrachten, wo jetzt $\psi_1$ und $\psi_2$ die wasserstoffähnlichen Eigenfunktionen darstellen, die der „ungestörten Bewegung" eines einzigen Elektrons im Felde der Ladung $+Z\varepsilon$ entsprechen und auf jeden der Kerne als Koordinatenursprung bezogen sind, und wo aus reinen Bequemlichkeitsgründen der Kernabstand wieder gleich $R$ gesetzt ist.

Durch Berücksichtigung der Formeln

$$L[\psi] \equiv \Delta\psi + \frac{8\pi^2\mu}{h^2}\left(E + \frac{\varepsilon^2}{r_1} + \frac{\varepsilon^2}{r_2}\right)\psi = 0, \tag{13}$$

$$\left.\begin{aligned} \Delta\psi_1 + \frac{8\pi^2\mu}{h^2}\left(Z^2 E_0 + \frac{Z\varepsilon^2}{r_1}\right)\psi_1 = 0,\\ \Delta\psi_2 + \frac{8\pi^2\mu}{h^2}\left(Z^2 E_0 + \frac{Z\varepsilon^2}{r_2}\right)\psi_2 = 0, \end{aligned}\right\} \tag{14}$$

wo $r_1$ und $r_2$ die Entfernungen des Elektrons von den Kernen bedeuten, und nach dem Einsetzen in (1) wird man

$$\int\left\{(E-Z^2E_0)(\psi_1+\psi_2)+\varepsilon^2\left(\frac{1-Z}{r_1}+\frac{1}{r_2}\right)\psi_1+\varepsilon^2\left(\frac{1}{r_1}+\frac{1-Z}{r_2}\right)\psi_2\right\}(\psi_1+\psi_2)\,d\tau = 0$$

oder

$$E = Z^2 E_0 + \varepsilon^2\frac{(Z-1)J_2 - J_1 + (Z-2)J_4}{1+S} \tag{15}$$

bekommen, wo $J_1$ und $J_2$ sich durch (8) bzw. (9) ausdrücken und weiter

$$J_4 \equiv \int\frac{\psi_1\psi_2}{r_1}d\tau = \int\frac{\psi_1\psi_2}{r_2}d\tau = e^{-\frac{Z}{a_0}R}\left(\frac{Z}{a_0}R + 1\right)\frac{Z}{a_0},$$

$$S \equiv \int\psi_1\psi_2\,d\tau = e^{-\frac{Z}{a_0}R}\left(1 + \frac{Z}{a_0}R + \frac{1}{3}\frac{Z^2}{a_0^2}R^2\right)$$

bedeuten.

Führen wir die Bezeichnungen

$$\frac{R}{a_0} = u; \quad uZ = v$$

ein, so wird sich

$$W \equiv \frac{a_0}{\varepsilon^2}E = \frac{1}{u} - \frac{Z^2}{2} - \frac{Z - Z^2 + \frac{1}{u} - e^{-2uZ}\left(\frac{1}{u} + Z\right) + (2-Z)(Z^2u + Z)e^{-uZ}}{1 + e^{-uZ}\left(1 + uZ + \frac{1}{3}u^2Z^2\right)}$$

ergeben, oder

$$W = AZ + BZ^2, \tag{16}$$

wo

$$\left.\begin{aligned} A &= \frac{1}{v} - \frac{1 + \frac{1}{v} - e^{-2v}\left(\frac{1}{v} + 1\right) + 2e^{-v}(v+1)}{1 + e^{-v}\left(1 + v + \frac{1}{3}v^2\right)}, \\ B &= \frac{1 + (v+1)e^{-v}}{1 + e^{-v}\left(1 + v + \frac{1}{3}v^2\right)} - \frac{1}{2}. \end{aligned}\right\} \quad (17)$$

Der Ausdruck (16), der nur von einer Variablen $v$ abhängt, hat den Vorzug, daß er die Untersuchung des Minimum Minimorum der Funktion (15) auf die einfachere Berechnung des minimalen Wertes der Funktion (16) führt. Aus der Relation $\partial W / \partial Z = 0$ ergibt sich $Z = -A/2B$, woraus nach Einsetzen in (16) wird: $W' = -A^2/4B$.

Aus der folgenden Tabelle:

| $v$ | 0,88 | 1,84 | 2.16 | 2,32 | **2,40** | **2,44** | **2,48** | **2,52** | **2,56** | 2,64 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $-A$ | 0,645 | 0,936 | 0,947 | 0,948 | 0,950 | 0,950 | 0,950 | 0,950 | 0,950 | 0,951 |
| $B$ | 0,361 | 0,393 | 0,390 | 0,387 | 0,387 | 0,387 | 0,387 | 0,387 | 0,387 | 0,389 |
| $A^2/4B$ | 0,278 | 0,557 | 0,575 | 0,571 | **0,583** | **0,583** | **0,583** | **0,583** | **0,583** | 0,581 |

können wir das Minimum von $-W'$ bei 0,583 feststellen, woraus sich

$$\boldsymbol{E = 1{,}166\, E_0,}$$
$$\boldsymbol{Z = 1{,}228}$$

und der Gleichgewichtsabstand

$$R \cong 2a_0$$

ergeben.

Wir werden auf den Vergleich des hier gewonnenen Resultats mit der Erfahrung völlig verzichten und begnügen uns mit dem Hinweis auf eine unlängst erschienene Notiz von Birge*, in der das ganze dazu gehörende Tatsachenmaterial angeführt ist. Zum Schluß möchten wir noch bemerken, daß der genaue richtige Energiewert jedenfalls größer als der hier berechnete sein muß.

Leningrad, Physikalisch-Technisches Röntgeninstitut, Januar 1928.

* R. T. Birge, Nature **121**, 134, 1928.

# Über elektrische Schwingungen in zusammengesetzten Kreisen und über die Kapazitätsmessung von Widerständen und Spulen nach der Resonanzmethode.

Von **Mieczysław Jeżewski** in Krakau.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 27. Februar 1928.)

**Es werden die früheren Resultate der Untersuchung eines Schwingungskreises mit zum Kondensator parallelgeschaltetem Widerstand ergänzt. Ferner werden die Schwingungen in einem Kreise mit parallel zum Kondensator geschalteter Spule untersucht. Die Formeln für Spannung und Stromstärke in diesem Kreise werden abgeleitet und das Meßverfahren für Kapazitätsmessungen von Widerständen und Spulen angegeben.**

§ 1. Schwingungskreis mit parallel zum Kondensator geschaltetem Widerstand. In einer früheren Arbeit* habe ich mich mit den elektrischen Schwingungen in einem Kondensatorkreis mit parallelgeschaltetem Widerstand beschäftigt. Insbesondere habe ich die Abhängigkeit eines Stromes $i_1$, der in der Spule $L$ fließt (Fig. 1), von der Kapazität $C$ und dem Widerstand $W$ untersucht. Um jene Resultate zu ergänzen, möchte ich noch die Werte der Kondensatorspannung $v$ und des Stromes $i_2$ im Widerstand $W$ angeben.

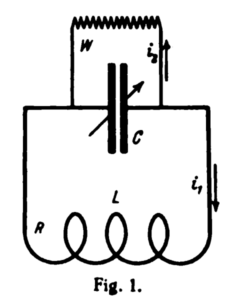


Fig. 1.

Die Gleichung für die Spannung $v$ an den Belegungen des Kondensators ist die folgende:

$$\frac{d^2 v}{dt^2} + \frac{R + \frac{L}{WC}}{L} \frac{dv}{dt} + \frac{1 + \frac{R}{W}}{LC} v = \frac{E_0}{LC} \sin \omega t. \tag{1}$$

Daraus erhält man

$$v = V \sin(\omega t - \psi). \tag{2}$$

Hierin ist die Spannungsamplitude $V$ durch folgende Beziehung gegeben

$$V = \frac{E_0}{\omega C \sqrt{\left(R + \frac{L}{WC}\right)^2 + \left(\frac{1 + \frac{R}{W}}{\omega C} - \omega L\right)^2}} \tag{3}$$

* M. Jeżewski, ZS. f. Phys. 43, 442, 1927.

und

$$\psi = \operatorname{arc\,tg} \frac{R + \frac{L}{WC}}{\frac{1 + \frac{R}{W}}{\omega C} - \omega L}. \tag{4}$$

Spannungsresonanz entsteht bei

$$C^R = \frac{L}{R^2 + \omega^2 L^2}. \tag{5}$$

Die Resonanzkapazität ist, wie aus dieser Formel zu ersehen, von der Größe des Widerstandes $W$ unabhängig und hat denselben Wert wie im Falle eines einfachen Schwingungskreises. Die Spannungsamplitude bei Resonanz ist durch folgende Beziehung gegeben:

$$V^R = \frac{E_0}{\frac{\sqrt{R^2 + \omega^2 L^2}}{W} + \frac{R}{\sqrt{R^2 + \omega^2 L^2}}}. \tag{6}$$

Die Resonanzamplitude $V^R$ wird also unter sonst gleichen Umständen von der Induktivität des Schwingungskreises abhängig. Der Ausdruck (6) hat ein Maximum, das bei folgendem Werte der Induktivität eintritt:

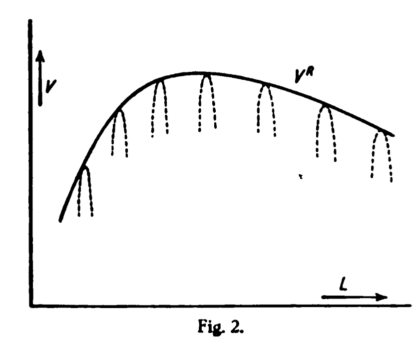


Fig. 2.

$$L = \frac{\sqrt{RW - R^2}}{\omega}. \tag{7}$$

Die Maximalordinate der Resonanzkurve ist also am größten beim Werte (7) von $L$ (Fig. 2). Im Falle $W = \infty$ ist die Höhe der Spannungsresonanzkurve der Induktivität des Kreises annähernd proportional.

Zwischen dem Strome $i_2$ im Widerstand $W$ und der Kapazitätsspannung besteht die einfache Beziehung

$$i_2 = \frac{v}{W}. \tag{8}$$

Es folgt daraus:

$$i_2 = J_2 \sin(\omega t - \psi), \tag{9}$$

wo die Stromamplitude

$$J_2 = \frac{E_0}{W\omega C \sqrt{\left(R + \frac{L}{WC}\right)^2 + \left(\frac{1 + \frac{R}{W}}{\omega C} - \omega L\right)^2}}. \tag{10}$$

Resonanz des Stromes $i_2$ tritt bei derselben Kapazitätsgröße wie die Spannungsresonanz ein. Der Wert der Resonanzamplitude ist

$$J_2^R = \frac{E_0 \sqrt{R^2 + \omega^2 L^2}}{R\,W + R^2 + \omega^2 L^2}. \tag{11}$$

Für den Strom $i_1$, der in der Spule $L$ fließt, haben wir die Gleichung abgeleitet*:

$$\frac{d^2 i_1}{d t^2} + \frac{R + \frac{L}{W C}}{L} \frac{d i_1}{d t} + \frac{1 + \frac{R}{W}}{L\,C} i_1$$
$$= - \frac{E_0 \omega \sqrt{1 + \frac{1}{\omega^2 W^2 C^2}}}{L} \sin(\omega t + \varphi), \tag{12}$$

wo

$$\varphi = \arcsin \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{1}{W^2 \omega^2 C^2}}}. \tag{13}$$

Aus (12) erhält man

$$i_1 = J_1 \sin(\omega t + \varphi - \psi + \pi), \tag{14}$$

wo die Stromamplitude

$$J_1 = E_0 \frac{\sqrt{1 + \frac{1}{W^2 \omega^2 C^2}}}{\sqrt{\left(R + \frac{L}{WC}\right)^2 + \left(\frac{1 + \frac{R}{W}}{\omega C} - \omega L\right)^2}}. \tag{15}$$

Die Resonanz des Stromes $i_1$ erfolgt bei der Kapazität

$$C^R = \frac{1}{2} \frac{1}{\omega^2 L}\left[1 + 2\frac{R}{W}\right]\left[1 + \sqrt{1 + 4\left(\frac{\omega L}{W + 2R}\right)^2}\right]. \tag{16}$$

Die Resonanzamplitude ist

$$J_1^R = \frac{E_0}{\frac{W}{2}\left[\sqrt{1 + 4\frac{R}{W} + 4\frac{R^2 + \omega^2 L^2}{W^2}} - 1\right]}. \tag{17}$$

Aus dieser Formel ersieht man, daß die Resonanzkurve um so höher steigt, je kleiner die Induktivität $L$ ist.

---

* M. Jeżewski, l. c. Das Glied rechter Hand hat dort das Vorzeichen +.

Die Formel (16) zeigt, daß, falls der Widerstand $R$ und die Induktanz $\omega L$ klein gegenüber $W$ sind, die Lage des Resonanzpunktes von der Größe des Widerstandes $W$ unabhängig wird*. Somit kann die Kapazität des Widerstandes $W$ in folgender Weise gemessen werden: Man bestimmt den Resonanzpunkt ohne und mit Widerstand $W$. Die Differenz gibt die gesuchte Kapazität. Wenn man den Wert der Induktanz $\omega L$ gegen $W$ nicht vernachlässigen kann, muß man aus Formel (16) eine Korrektion berechnen.

Eine Eigenschaft der Resonanzkurven, die ich in meiner früheren Arbeit nachgewiesen habe**, gibt eine bequemere und genauere Methode zur Messung der Kapazität eines Widerstands. Die Kurve der Mittelpunkte der Sehnen, die parallel zur $C$-Achse gezogen sind, ist für alle Resonanzkurven dieselbe. Die Mittelpunkte der Sehnen, die in derselben Höhe gezogen sind, entsprechen immer derselben Kapazität.

Wir werden somit zu folgender Meßmethode von Widerstandskapazitäten geführt: Wir stellen den veränderlichen Kondensator im Meßkreis auf Resonanz ein. Dann ändern wir die Kapazität nach beiden Richtungen, bis das Galvanometer im Indikatorkreis einen gewünschten Ausschlag (kleiner als bei Resonanz) aufweist. Die dafür nötigen Kapazitäten seien $C_1$ und $C_2$. Jetzt schalten wir den Widerstand $W$ ein, stellen die Resonanz annähernd wieder her und ändern die Kapazität nach beiden Richtungen, bis wir beiderseits denselben Ausschlag des Galvanometers wie vorher erhalten. Die dafür nötigen Kapazitäten seien $C_1'$ und $C_2'$. Die gesuchte Kapazität des zugeschalteten Widerstands ist also:

$$C = \frac{C_1 + C_2}{2} - \frac{C_1' + C_2'}{2}.$$

Als Beispiel der Messungen von Widerstandskapazitäten kann ich einige Resultate, die ich nach der beschriebenen Methode ausgeführt habe, angeben. Zu den Messungen diente ein Stöpselwiderstand der Firma E. Leybolds Nachfolger A.-G.

Für einen Widerstandssatz von 50000 Ohm (20000 + 20000 + 10000) habe ich eine Kapazität von 37,5 cm gefunden, für 20000 Ohm 78,0 cm. Zum Vergleich habe ich einige Versuche mit einem Seidenfaden ausgeführt, der in trockenem Zustand sehr großen Widerstand hatte (praktisch $\infty$ in diesem Falle). Mit Na-Cl-Lösungen getränkt,

* M. Jeżewski, l. c. S. 448.
** l. c. S. 448.



wies der Faden verschiedene Widerstände auf, die bei starker Lösung bis zu etwa 2000 Ohm sanken. Bei allen Widerstandsgrößen zeigten die Messungen keine merkbare Kapazität.

Tabelle 1.

Widerstand 100000 Ohm (50000 + 20000 + 20000 + 10000). Der Ausschlag des Galvanometers: 40 Skalenteile, Wellenlänge etwa 100 m.

| Der Schwingungskreis mit Widerstand | | Der Schwingungskreis ohne Widerstand | |
|---|---|---|---|
| $C_1'$ | $C_2'$ | $C_1$ | $C_2$ |
| 97,5 cm | 121,0 cm | 114,7 cm | 152,4 cm |
| $\frac{C_1'+C_2'}{2} = 109{,}2$ cm | | $\frac{C_1+C_2}{2} = 133{,}5$ cm | |

$$C = 133{,}5 - 109{,}2 = 24{,}3 \text{ cm}$$

Bei Widerständen, die kleiner als 10000 Ohm sind, mußte im Meßkreise die Induktivität $L$ kleiner und die Kapazität größer gewählt werden. Auf diese Weise konnte man die Dämpfung vermindern* und der Resonanzkurve die für die Messung nötige Deutlichkeit geben.

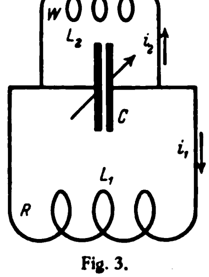


Fig. 3.

§ 2. Schwingungskreis mit parallel zum Kondensator geschalteter Spule. Wir setzen jetzt einen Schwingungskreis voraus, der Induktivität $L_1$, Widerstand $R$ und Kapazität $C$ enthält. Im Kreise $L_1 C$ wirkt eine elektromotorische Kraft $E$. Parallel zum Kondensator $C$ ist eine Spule von der Induktivität $L_2$ und vom Widerstand $W$ geschaltet (Fig. 3).

Sei $i_1$ die Stromstärke im Kreise $L_1 C$ und $i_2$ der Strom in der Spule $L_2$. Die Kondensatorspannung sei $v$. Die Gleichungen für einen solchen Kreis sind:

$$i_1 R = v - E - L_1 \frac{d i_1}{d t}, \tag{18}$$

$$i_2 W = v - L_2 \frac{d i_2}{d t}, \tag{19}$$

$$i_1 + i_2 = - C \frac{d v}{d t}, \tag{20}$$

* l. c. S. 446.

woraus folgt:
$$R\frac{d i_1}{d t} = \frac{d v}{d t} - \frac{d E}{d t} - L_1 \frac{d^2 i_1}{d t^2}, \tag{21}$$

$$W\frac{d i_2}{d t} = \frac{d v}{d t} - L_2 \frac{d^2 i_2}{d t^2}, \tag{22}$$

$$\frac{d i_1}{d t} + \frac{d i_2}{d t} = - C \frac{d^2 v}{d t^2}, \tag{23}$$

$$\frac{d^2 i_1}{d t^2} + \frac{d^2 i_2}{d t^2} = - C \frac{d^3 v}{d t^3} \tag{24}$$

und somit

$$L_1 L_2 C \frac{d^3 v}{d t^3} + C(R L_2 + W L_1) \frac{d^2 v}{d t^2} + (L_1 + L_2 + R W C) \frac{d v}{d t}$$
$$+ (R + W) v = W E + L_2 \frac{d E}{d t}. \tag{25}$$

Indem wir eine sinusoidale elektromotorische Kraft $E = E_0 \sin \omega t$ voraussetzen, finden wir:

$$W E + L_2 \frac{d E}{d t} = \sqrt{W^2 + \omega^2 L_2^2} . \sin(\omega t + \varphi), \tag{26}$$

wo
$$\varphi = \operatorname{arc\,tg} \frac{\omega L_2}{W}. \tag{27}$$

Gleichung (25) erhält dann folgende Gestalt:

$$L_1 L_2 C \frac{d^3 v}{d t^3} + (W L_1 C + R L_2 C) \frac{d^2 v}{d t^2} + (L_1 + L_2 + R W C) \frac{d v}{d t}$$
$$+ (R + W) v = E_0 \sqrt{W^2 + \omega^2 L_2^2} . \sin(\omega t + \varphi). \tag{28}$$

Wir bezeichnen mit $\alpha$, $\beta$, $\gamma$, $\delta$ die Koeffizienten in dieser Gleichung und den Koeffizienten von $\sin(\omega t + \varphi)$ mit $A$, dann haben wir

$$\alpha \frac{d^3 v}{d t^3} + \beta \frac{d^2 v}{d t^2} + \gamma \frac{d v}{d t} + \delta v = A \sin(\omega t + \varphi). \tag{29}$$

Das vollständige Integral dieser Gleichung setzt sich aus dem vollständigen Integral der homogenen Gleichung:

$$\alpha \frac{d^3 v}{d t^3} + \beta \frac{d^2 v}{d t^2} + \gamma \frac{d v}{d t} + \delta v = 0 \tag{30}$$

und einem partikulären Integral der Gleichung (29) zusammen. Das vollständige Integral der Gleichung (30) ist

$$C_1 e^{\lambda_1 t} + C_2 e^{\lambda_2 t} + C_3 e^{\lambda_3 t}, \tag{31}$$

wo $\lambda_1$, $\lambda_2$, $\lambda_3$ die Wurzeln von

$$\alpha \lambda^3 + \beta \lambda^2 + \gamma \lambda + \delta = 0 \tag{32}$$

und $C_1$, $C_2$, $C_3$ gewisse Konstanten sind.

Um ein partikuläres Integral der Gleichung (29) zu finden, setzen wir:

$$\bar{v} = B \sin(\omega t + \varphi - \psi). \tag{33}$$

Führen wir diesen Wert in die Differentialgleichung (29) ein, so erhalten wir:

$$- \alpha \omega^3 [\cos(\omega t + \varphi) \cos \psi + \sin(\omega t + \varphi) \sin \psi] - \beta \omega^2 [\sin(\omega t + \varphi) \cos \psi$$
$$- \cos(\omega t + \varphi) \sin \psi] + \gamma \omega [\cos(\omega t + \varphi) \cos \psi + \sin(\omega t + \varphi) \sin \psi]$$
$$+ \delta [\sin(\omega t + \varphi) \cos \varphi - \cos(\omega t + \varphi) \sin \psi] = \frac{A}{B} \sin(\omega t + \varphi).$$

Die Koeffizienten von $\sin(\omega t + \varphi)$ und $\cos(\omega t + \varphi)$ müssen gleich Null sein, woraus folgt:

$$\left.\begin{aligned} (-\alpha \omega^3 + \gamma \omega) \cos \psi - (\delta - \beta \omega^2) \sin \psi &= 0, \\ (-\alpha \omega^3 + \gamma \omega) \sin \psi + (\delta - \beta \omega^2) \cos \psi &= \frac{A}{B}. \end{aligned}\right\} \tag{34}$$

Aus der ersten Gleichung (34) ergibt sich:

$$\operatorname{tg} \psi = \frac{-\alpha \omega^3 + \gamma \omega}{\delta - \beta \omega^2}, \tag{35}$$

oder

$$\operatorname{tg} \psi = \frac{\omega L_1 + \omega L_2 + \omega R W C - \omega^3 L_1 L_2 C}{R + W - \omega^2 W L_1 C - \omega^2 R L_2 C}. \tag{36}$$

Addieren wir die potenzierten Gleichungen (34), so finden wir

$$\frac{A^2}{B^2} = (\gamma \omega - \alpha \omega^3)^2 + (\delta - \beta \omega^2)^2, \tag{37}$$

woraus

$$B = \frac{A}{\sqrt{(\delta - \beta \omega^2)^2 + (\gamma \omega - \alpha \omega^3)^2}} =$$

$$= \frac{E_0 \sqrt{W^2 + \omega^2 L_2^2}}{\sqrt{(R + W - \omega^2 W L_1 C - \omega^2 R L_2 C)^2 + (\omega L_1 + \omega L_2 + \omega R W C - \omega^3 L_1 L_2 C)^2}}. \tag{38}$$

Das partikuläre Integral der Gleichung (29) wird also:

$$\bar{v} = \frac{E_0 \sqrt{W^2 + \omega^2 L_2^2}}{\sqrt{(R + W - \omega^2 W L_1 C - \omega^2 R L_2 C)^2 + (\omega L_1 + \omega L_2 + \omega R W C - \omega^3 L_1 L_2 C)^2}} \cdot$$
$$\cdot \sin(\omega t + \varphi - \psi), \tag{39}$$

wo

$$\psi = \operatorname{arc\,tg} \frac{\omega L_1 + \omega L_2 + \omega R W C - \omega^3 L_1 L_2 C}{R + W - \omega^2 W L_1 C - \omega^2 R L_2 C}. \tag{40}$$

Addiert man das Integral (39) und das vollständige Integral der Gleichung (30), so findet man ein vollständiges Integral der Gleichung (29).

Man kann beweisen, daß jede Wurzel der Gleichung (32)

1. falls reell, negativ ist;

2. falls komplex, einen negativen reellen Teil haben muß.

Zu 1. Alle Koeffizienten der Gleichung (32) sind positiv, diese kann somit weder eine reelle positive noch eine der Null gleiche Wurzel haben.

Zu 2. Setzen wir voraus, daß die Gleichung (32) eine komplexe Wurzel hätte:

$$\lambda = \mu + i\nu, \quad \text{wo} \quad \nu \neq 0.$$

Führen wir diesen Wert von $\lambda$ in die Gleichung (32) ein, so bekommen wir zwei Gleichungen:

$$\alpha\mu^3 - (3\alpha\mu + \beta)\nu^2 + \beta\mu^2 + \delta = 0,$$
$$3\alpha\mu^2 - \alpha\nu^2 + 2\beta\mu + \gamma = 0.$$

Daraus erhalten wir

$$8\alpha^2\mu^3 + 8\alpha\beta\mu^2 + (2\beta^2 + 3\alpha\gamma)\mu + \beta\gamma - \alpha\delta = 0. \tag{41}$$

Da der Ausdruck

$$\beta\gamma - \alpha\delta = WL_1^2 C + RL_1 W^2 C^2 + RL_2^2 C + R^2 C^2 L_2 W$$

positiv ist, so kann keine Wurzel der Gleichung (41) positiv oder gleich Null sein, $\mu$ muß negativ sein. Unsere Behauptung ist also bewiesen.

Daraus folgt, daß alle drei Glieder des Ausdrucks (31) mit der Zeit abnehmen. Nach genügend langer Zeit, werden diese Glieder verschwindend klein (in Wirklichkeit tritt bei den Hochfrequenzströmen und gewöhnlich verwendeten Schwingungskreisen der stationäre Zustand bereits nach einem kleinen Bruchteil einer Sekunde ein). Für den stationären Zustand können wir somit jene Glieder vernachlässigen und wir haben

$$v = -\frac{E_0\sqrt{W^2 + \omega^2 L_2^2}}{\sqrt{(R + W - \omega^2 WL_1C - \omega^2 RL_2C)^2 + (\omega L_1 + \omega L_2 + \omega RWC - \omega^3 L_1L_2C)^2}} \cdot \sin(\omega t + \varphi - \psi).$$

Für die Spannungsamplitude also, die wir mit $V$ bezeichnen werden, bekommen wir:

$$V = -\frac{E_0\sqrt{W^2 + \omega^2 L_2^2}}{\sqrt{(R + W - \omega^2 WL_1C - \omega^2 RL_2)^2 + (\omega L_1 + \omega L_2 + \omega RWC - \omega^3 L_1L_2C)^2}} \cdot \tag{42}$$

Bei einem Werte:

$$C^R = \frac{L_1}{R^2 + \omega^2 L_1^2} + \frac{L_2}{W^2 + \omega^2 L_2^2} \tag{43}$$

hat demnach $V$ ein Extremum. Durch Rechnung und Versuch können wir uns überzeugen, daß jenes Extremum ein Maximum ist. Beim Werte (43)

von $C$ tritt also die Spannungsresonanz ein. Die Resonanzspannungsamplitude ist:

$$V^R = \frac{E_0 \sqrt{W^2 + \omega^2 L_2^2}}{R \sqrt{\frac{W^2 + \omega^2 L_2^2}{R^2 + \omega^2 L_1^2}} + W \sqrt{\frac{R^2 + \omega^2 L_1^2}{W^2 + \omega^2 L_2^2}}}. \tag{44}$$

Wenn $R$ im Vergleich zu der Induktanz $\omega L_1$, und $W$ im Vergleich zu $\omega L_2$ sehr klein sind, was öfters bei Hochfrequenzströmen vorkommt, geht die Formel (43) in

$$C^R = \frac{1}{\omega^2 L_1} + \frac{1}{\omega^2 L_2} \tag{45}$$

und Formel (44) in

$$V^R = E_0 \frac{\omega L_2}{R \frac{L_2}{L_1} + W \frac{L_1}{L_2}} \tag{46}$$

über.

Gleichung (19) gestattet für $i_2$ die Beziehung zu finden:

$$i_2 = J_2 \sin(\omega t + \varphi - \psi - \theta), \tag{47}$$

wo

$$\theta = \operatorname{arc\,tg} \frac{\omega L_2}{W} \tag{48}$$

und die Stromamplitude wird

$$J_2 = \frac{V}{\sqrt{W^2 + \omega^2 L_2^2}} =$$

$$= \frac{E_0}{\sqrt{(R + W - \omega^2 W L_1 C - \omega^2 R L_2 C)^2 + (\omega L_1 + \omega L_2 + \omega R W C - \omega^3 L_1 L_2 C)^2}}. \tag{49}$$

Das Maximum von $J_2$ tritt gleichzeitig mit $V$ ein. Die Resonanzamplitude ist:

$$J_2^R = \frac{E_0}{R \sqrt{\frac{W^2 + \omega^2 L_2^2}{R^2 + \omega^2 L_1^2}} + W \sqrt{\frac{R^2 + \omega^2 L_1^2}{W^2 + \omega^2 L_2^2}}}. \tag{50}$$

Um den Wert von $i_1$ zu berechnen, wenden wir uns zur Gleichung (18). Das Glied rechter Hand ergibt sich

$$v - E = [-E_0 + V \cos(\varphi - \psi)] \sin \omega t + V \sin(\varphi - \psi) \cos \omega t =$$
$$= \sqrt{E_0^2 + V^2 - 2 E_0 V \cos(\varphi - \psi)} \,.\, \sin(\omega t - \chi), \tag{51}$$

wo

$$\chi = \operatorname{arc\,tg} \frac{V \sin(\varphi - \psi)}{V \cos(\varphi - \psi) - E_0}. \tag{52}$$

Für $i_1$ folgt also

$$R i_1 + L \frac{d i_1}{dt} = \sqrt{E_0^2 + V^2 - 2 E_0 V \cos(\varphi - \psi)} \,.\, \sin(\omega t - \chi), \tag{53}$$

woraus

$$i_1 = J_1 \sin(\omega t - \chi - \tau), \tag{54}$$

wo

$$\tau = \operatorname{arc\,tg} \frac{\omega L_1}{R}$$

und

$$J_1 = \frac{\sqrt{E_0^2 + V^2 - 2 E_0 V \cos(\varphi - \psi)}}{\sqrt{R^2 + \omega^2 L_1^2}}. \tag{55}$$

Führen wir den Wert (42) für $V$ und die aus der Formel (27) und (36) berechneten Werte von $\cos\varphi$, $\sin\varphi$, $\cos\psi$, $\sin\psi$ ein, so gelangen wir für $J_1$ zum Ausdruck:

$$J_1 = \frac{E_0}{\sqrt{R^2 + \omega^2 L_1^2}} \cdot$$

$$\cdot \sqrt{\frac{(R - \omega^2 W L_1 C - \omega^2 R L_2 C)^2 + (\omega L_1 + \omega R W C - \omega^3 L_1 L_2 C)^2}{(R + W - \omega^2 W L_1 C - \omega^2 R L_2 C)^2 + (\omega L_1 + \omega L_2 + \omega R W C - \omega^3 L_1 L_2 C)^2}}. \tag{56}$$

Somit erhalten wir für diejenigen $C$-Werte, bei denen $J_1$ Extrema aufweist,

$$C^2 - \frac{1}{\omega^2 L_1}\left[1 + 2\frac{RW + \omega^2 L_1 L_2}{W^2 + \omega^2 L_2^2}\right] C + \frac{W^2 L_1^2 - L^2 (W^2 + 2RW + \omega^2 L_2^2 + \omega^2 L_1 L_2)}{\omega^2 L_1 (W^2 + \omega^2 L_2^2)} = 0. \tag{57}$$

Diese $C$-Werte sind folgende:

$$\left.\begin{aligned} C_1 &= \frac{1}{2\omega^2 L_1}\Bigg[1 + 2\frac{RW + \omega^2 L_1 L_2}{W^2 + \omega^2 L_2^2} \\ &\qquad - \sqrt{1 + \frac{4RW}{W^2 + \omega^2 L_2^2} + 4W^2 \frac{R^2 + \omega^2 L_1^2}{(W^2 + \omega^2 L_2^2)^2}}\Bigg], \\ C_2 &= \frac{1}{2\omega^2 L_2^2}\Bigg[1 + 2\frac{RW + \omega^2 L_1 L_2}{W^2 + \omega^2 L_2^2} \\ &\qquad + \sqrt{1 + \frac{4RW}{W^2 + \omega^2 L_2^2} + 4W^2 \frac{R^2 + \omega^2 L_1^2}{(W^2 + \omega^2 L_2^2)^2}}\Bigg]. \end{aligned}\right\} \tag{58}$$

Wenn $R$ und $W$ gegenüber den Induktanzen $\omega L_1$ und $\omega L_2$ verschwindend klein sind, finden wir:

$$C_1 = \frac{1}{\omega^2 L_2}, \tag{59}$$

$$C_2 = \frac{1}{\omega^2 L_1} + \frac{1}{\omega^2 L_2}. \tag{60}$$

Berechnet man irgend ein Beispiel, so sieht man, daß $J_1$ beim Werte $C_1$ ein Minimum, beim Werte $C_2$ ein Maximum wird, was man auch selbstverständlich durch einen Versuch bestätigen kann.

Das Minimum von $J_1$ ist fast unmerklich, das Maximum sehr ausgeprägt (Fig. 4).

Lösen wir die Gleichung (56), so haben wir

$$C^2 - 2\left[\frac{L_1}{R^2 + \omega^2 L_1^2 - \frac{E_0^2}{J_1^2}} + \frac{L^2}{W^2 + \omega^2 L_2^2}\right] C$$
$$+ \frac{(R + W)^2 + \omega^2 (L_1 + L_2)^2 - \frac{E_0}{J_1^2}}{\omega^2 (W^2 + \omega^2 L_2^2)\left(R^2 + \omega^2 L_1^2 - \frac{E_0^2}{J_1^2}\right)} = 0, \tag{61}$$

woraus

$$C = \frac{L_1}{R^2 + \omega^2 L_1^2 - \frac{E_0^2}{J_1^2}} + \frac{L_2}{W^2 + \omega^2 L_2^2} \pm P. \tag{62}$$

Aus (62) folgt, daß jedem Werte von $J_1$, welcher den Bedingungen genügt:

$$\frac{E_0}{\sqrt{R^2 + \omega^2 L_1^2 - \frac{2\omega^2 L_1^2 (W^2 + \omega^2 L_2^2)}{W^2 + \omega^2 L_2^2 + 2RW + \sqrt{(W^2 + \omega^2 L_2^2 + 2RW)^2 + (2\omega W L_1)^2}}}}$$
$$> J_2 > \frac{E_0}{\sqrt{R^2 + \omega^2 L_1^2}}, \tag{63}$$

zwei Werte von $C$ entsprechen, die durch die Formel (62) bestimmt sind.

Wenn man als Abszissen die Werte von $C$, als Ordinaten die Werte von $J_1$ aufträgt, so entsteht die Resonanzkurve. Die geometrische Lage der Mittelpunkte der Sehnen der Resonanzkurven, die parallel zur $C$-Achse gezogen wurden, ist durch die Gleichung

$$C = \frac{L_1}{R^2 + \omega^2 L_1^2 - \frac{E_0^2}{J_1^2}} + \frac{L_2}{W^2 + \omega^2 L_2^2} \tag{64}$$

gegeben.

Im Falle eines einfachen Schwingungskreises (wenn der Schwingungskreis nur aus der Spule $L_1$ und aus dem Kondensator $C$ besteht) ist die Gleichung dieser Kurve:

$$C = \frac{L_1}{R^2 + \omega^2 L_1^2 - \frac{E_0}{J_1^2}}. \tag{65}$$

Aus (64) und (65) sieht man, daß bei parallel zum Kondensator im Schwingungskreis eingeschalteter Spule von der Induktivität $L_2$ und einem Widerstand $W$ die Resonanzkurve in der Richtung der positiven Kapazitätenachse verschoben wird. Die Mitten der Sehnen, die denselben Amplituden des Stromes $i_1$ entsprechen, verschieben sich um

$$\frac{L_2}{W^2 + \omega^2 L_2^2}. \tag{66}$$

Ist der Widerstand $W$ gegen $\omega L_2$ klein, so reduziert sich dieser Ausdruck zu

$$\frac{1}{\omega^2 L_2}. \tag{67}$$

Als Resonanzamplituden des Stromes $i_1$ erhalten wir:

$$J_1^R = \frac{E_0}{\sqrt{R^2 + \omega^2 L_1^2 - \dfrac{2\,\omega^2 L_1^2 (W^2 + \omega^2 L_2^2)}{W^2 + \omega^2 L_2^2 + 2RW + \sqrt{(W^2 + \omega^2 L_2^2 + 2RW)^2 + (2\,\omega W L_1)^2}}}}. \tag{68}$$

Die hier besprochene Eigenschaft der Resonanzkurve, die darin besteht, daß die Mitten der Sehnen nach Einschalten der Spule $L_2$ sich um $1/\omega^2 L_2$ verschieben*, kann zur Messung der Kapazität von Spulen benutzt werden, unter der Voraussetzung, daß die Kreisfrequenz $\omega$ und die Induktivität $L_2$ bekannt sind. In Wirklichkeit verschieben sich diese Punkte nicht um $1/\omega^2 L_2$, sondern um eine Größe $\gamma$, die kleiner als $1/\omega^2 L_2$ ist; übrigens kann $\gamma$ auch negativ sein. Die Differenz $(1/\omega^2 L_2 - \gamma)$ gibt die gesuchte Kapazität. Das anzuwendende Meßverfahren ist folgendes:

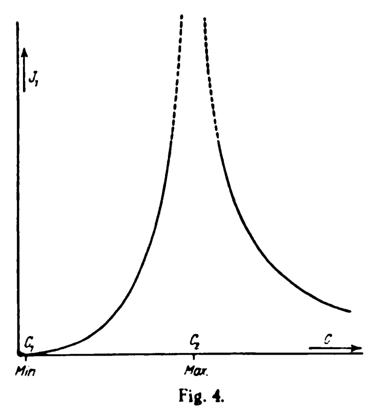


Fig. 4.

Man stellt einen Schwingungskreis zusammen, der einen Kondensator von veränderlicher Kapazität und eine Spule enthält. Der Kondensator muß geeicht sein. Auf diesen Meßkreis läßt man einen Oszillator in loser Kopplung einwirken, der durch eine Elektronenlampe erregt wird. Mit dem Meßkreis koppelt man einen aperiodischen Kreis, der am besten

* In praktischen Fällen bei Hochfrequenzströmen, können wir fast immer $W$ gegenüber $\omega L_2$ vernachlässigen.

einen Detektor und ein Saitengalvanometer enthält. Man stellt zunächst den Meßkreis auf Resonanz, dann ändert man den Kondensator um eine kleine Größe nach links und rechts so, daß das Galvanometer auf beiden Seiten des Resonanzpunktes die gleichen Ausschläge aufweist. Die Mitte der Sehne der Resonanzkurve ist durch das arithmetische Mittel der beiden Kapazitäten gegeben. Jetzt schaltet man parallel zum Kondensator die Spule $L_2$, deren Kapazität gemessen werden soll (eine Einwirkung der Spule $L_1$ auf $L_2$ und auch des Erregerkreises auf $L_2$ muß vermieden werden, die Ebenen der Windungen müssen gekreuzt sein) und wiederholt dasselbe Verfahren. Die Größen der Galvanometerablenkungen müssen den vorhergehenden gleich sein (in diesem Falle ist die Höhe der Resonanzkurve kleiner).

Ähnlich wie vorher findet man die Mitte der Sehne der neuen Resonanzkurve. Die Differenz der beiden so erhaltenen Punkte gibt die wirkliche Verschiebung des Mittelpunktes der Sehnen. Bezeichnen wir diese Differenz mit $\gamma$, so gibt

$$\frac{1}{\omega^2 L_2} - \gamma$$

die gesuchte Kapazität der Spule.

Einige Messungen der Kapazität von Präzisionsnormalen der Selbstinduktion (von Siemens & Halske bezogen) mögen hier angeführt werden.

Tabelle 2.

**Kapazitäten des Kondensators auf den beiden Seiten des Resonanzpunktes bei demselben Ausschlag des Galvanometers.**

**Messung der Kapazität der Selbstinduktionsnormalen 0,0001 Henry mit Hilfe eines Hochfrequenzstromes von der Kreisfrequenz 6,471 . 10⁶ sec⁻¹ (Wellenlänge λ = 291,2 m). Ausschlag des Galvanometers 30 Skalenteilen.**

| Mit Spule | | Ohne Spule | |
|---|---|---|---|
| 149,8⁰ | 161,8⁰ | 18,0⁰ | 39,7⁰ |
| Mittel: 155,8⁰ | | Mittel: 28,8⁰ | |

$\frac{1}{\omega^2 L_2} = 214{,}9$ cm, die Kapazität der Spule $\frac{1}{\omega^2 L_2} - \gamma = 214{,}9 - 184{,}7 = 30{,}2$ cm.

Um die Resultate der Rechnung zu prüfen, führte ich einige Messungen mit derselben Spule, jedoch mit Strömen von verschiedener Frequenz aus. Bei verschiedenen Frequenzen sind die Verschiebungen der Resonanzkurven und auch der Mittelpunkte ihrer Sehnen $\frac{1}{\omega^2 L_2}$ ver-

schieden, also müßten auch die gemessenen Verschiebungen $\gamma$ verschieden sein, jedoch so, daß die Differenz $\left(\frac{1}{\omega^2 L_2} - \gamma\right)$ annähernd konstant bleibt.

Die folgende Tabelle enthält die Ergebnisse der Messungen der Kapazität einer Selbstinduktionsnormalen 0,001 Henry (von Siemens & Halske). Mit dem Zeichen (—) ist eine Abnahme der Kapazität angedeutet.

Tabelle 3.

| $\lambda$ in Meter | $\frac{1}{\omega^2 L_2}$ in cm | $\gamma$ in cm | Die Kapazität der Spule in cm $\left(\frac{1}{\omega^2 L_2} - \gamma\right)$ |
|---|---|---|---|
| 300,0 | 22,8 | — 22,0 | 44,8 |
| 238,6 | 14,4 | — 29,7 | 44,1 |
| 70,9 | 1,3 | — 41,7 | 43,0 |
| 57,5 | 0,8 | — 41,6 | 42,5 |

Beachtet man, daß bei meinen Messungen in Ermangelung genauer Wellenmesser für die verwendeten kurzen Wellen, die Stromfrequenzen durch Rechnung aus den Werten der früher gemessenen Selbstinduktionen und Kapazitäten nach der Kelvinschen Gleichung errechnet wurden, so darf die Übereinstimmung als ausreichend angesehen werden.

Es wäre möglich, daß die so gemessene Kapazität der Spulen von der Stromfrequenz abhängig sein könnte, wenn nämlich der Vorgang nicht als quasistationär behandelt werden könnte*; damit könnten die bis 5 % steigenden Differenzen der Ergebnisse erklärt werden. Durch genaue Messungen müßte festgestellt werden, ob (und eventuell in welchem Maße) die Kapazität der Spulen von der verwendeten Stromfrequenz abhängen kann.

Krakau, Physikalisches Institut der Bergakademie.

* Vgl. W. Lenz, Ann. d. Phys. **37**, 923, 1912.

# Über den Einfluß der Wände auf das Luftnachleuchten.

Von **Maria Majewska** und **Witold Bernhardt** in Warschau.

(Eingegangen am 3. März 1928.)

Im Anschluß an die Herzbergsche Arbeit: „Über das Nachleuchten von Stickstoff und Sauerstoff und den Einfluß der Wände hierauf" werden einige der Resultate zweier in den Jahren 1925 und 1927 erschienenen Arbeiten der Verfasser wiedergegeben. Es handelt sich um die Tatsache, daß es nicht ausreicht, geeignete Druck- und Erregungsbedingungen für das Entstehen des Luftnachleuchtens bei vermindertem Druck herzustellen: das Rohr muß noch in gewisser Weise „vorbereitet" sein.

In dieser Zeitschrift erschien neuerdings eine Arbeit von G. Herzberg*, in der als Hauptergebnis der Einfluß der Wände auf das Nachleuchten von Stickstoff-Sauerstoffgemischen angegeben ist. Dieser Sachverhalt beim Luftnachleuchten war den Verfassern der vorliegenden Mitteilung schon bekannt und ist teilweise bereits in zwei Arbeiten, welche in den Jahren 1925 und 1927 erschienen**, besprochen worden.

Einige der Ergebnisse dieser beiden Arbeiten sollen hier kurz wiedergegeben werden, was vielleicht zur Erklärung dieses eigentümlichen Einflusses etwas beitragen wird.

Das untersuchte Luftnachleuchten war in einem T-förmigen Glas-, Quarz- oder Pyrexrohr bei ungefähr 1 mm Hg-Druck durch Elektroden- oder elektrodenlose Entladungen erregt. Der kürzere Teil des Rohres diente als Entladungsraum, während im zweiten, dazu senkrechten Teile, in welchem das Nachleuchten sich bis auf 1,5 m verbreitet, die Erscheinungen beobachtet wurden.

Zur Erzielung des Luftnachleuchtens sind die geeigneten Druck- und Erregungsbedingungen nicht ausreichend: das Rohr muß noch in bestimmter Weise „vorbereitet" sein. Die „Vorbereitung" besteht im Durchpumpen der Luft durch das Rohr bei entsprechendem Druck, oder im mehrfach wiederholten Zulassen und Abpumpen mit oftmaligem Durchschicken der Entladungen***. Auf diese Weise erhält man ein an Intensität zunehmendes und immer weiter sich erstreckendes Nachleuchten. Dabei geht die „Vorbereitung" schneller vor sich, wenn die Luft durch das Entladungsgebiet hindurchgeht.

Während solcher „Vorbereitung" konnte man eine Abnahme der Fortpflanzungsgeschwindigkeit des leuchtenden Gases bemerken, wenn

* G. Herzberg, ZS. f. Phys. **46**, 878, 1928, Nr. 11/12.

** W. Bernhardt, C. R. de la Soc. Pol. de Phys. **2**, 25, 1925, Nr. 5; M. Pietruszyńska (Majewska), ebenda **3**, 61, 1927, Nr. 1.

*** Die Luft war durch KOH, $H_2SO_4$ und $P_2O_5$ durchgepumpt.

zwischen zwei Entladungen eine größere Pause gemacht war. Während in einer vorbereiteten benutzten Röhre die normale Fortpflanzungsgeschwindigkeit des leuchtendes Gases bis 30 cm $sec^{-1}$* gelang, bemerkt man in unserem Falle, daß mit zunehmender Größe der Pausen die Geschwindigkeit abnimmt, wie man es aus der Tabelle 1 ersieht.

Tabelle 1.

| Größe der Pausen Minuten | Zeit zum Zurücklegen des Weges von 52 cm durch das leuchtende Gas sec |
|---|---|
| 10 | 3,5 |
| 15 | 9,7 |
| 20 | 14,7 |
| 25 | 18,3 |
| 30 | 27,1 |

Man beobachtete, daß das nachleuchtende Gas, welches an einer bestimmten Stelle des Rohres durch plötzliche Unterbrechung der Entladungen aufgehalten war, beim nächstmaligen Schließen des Stromkreises sich bis zur selben Stelle sehr schnell, dann aber viel langsamer in der Röhre fortsetzte. Das Leuchten schreitet voran, als ob die erste „Welle" sich durchdrängen müßte.

Da das Luftnachleuchten wahrscheinlich eine Art Chemilumineszenz ist, so kann man sich diese Erscheinung so vorstellen, daß zwischen zwei bestimmten Gasen, die bei den Entladungen entstehen, eine chemische exotherme Reaktion eintritt**; die dadurch befreite Energie haftet an einem dieser Gase, oder sie wird auf das Produkt der Reaktion, vielleicht sogar auf irgend ein anderes, in der Röhre anwesendes Gas, übertragen. Die Moleküle dieses Gases strahlen dann die Energie in der Form des Nachleuchtens aus. Von diesem Standpunkt aus kann man sich das beschriebene Fortschreiten folgendermaßen erklären: eines dieser Gase wird auf irgend eine Weise unter dem Einfluß der Wände vernichtet; dann kann offenbar das Nachleuchten nicht zustande kommen. So z. B. wird, wenn man die Wände des Rohres, in welchem das Nachleuchten schon entstanden war, mit Silberfolie auslegt, das Nachleuchten ganz ausgelöscht, während das Silber sich oxydiert. Es wird hier offenbar das Ozon vernichtet.

---

* S. Pieńkowski, Bull. Acad. Pol. de Sc. (Krakau) 1924 (A), S. 285.
** H. Kautsky und O. Neitzke, ZS. f. Phys. **31**, 60, 1925.

Diese Vernichtung kann aber im allgemeinen nur auf einer der folgenden drei Möglichkeiten beruhen:

1. Die Wände sind mit einer Substanz bedeckt, welche mit einem der in Rede stehende Gase eine chemische Reaktion eingeht.

2. Die Wände sind mit einer Substanz bedeckt, welche eines der Gase katalytisch zerlegt.

3. Die Wände adsorbieren einfach eines der Gase.

In den zwei ersten Fällen würde die Vorbereitung auf der Beseitigung dieser „vergiftenden" Substanz beruhen. Im dritten Falle würde es sich entweder um Bedeckung der Wände mit einer nicht adsorbierenden Schicht, oder um die „Sättigung" derselben mit dem entsprechenden Gase handeln. Die Vorbereitung würde also in diesem Falle in einem Absetzen einer bis jetzt noch unbestimmten Substanz auf den Wänden bestehen.

Wenn die erste Annahme richtig wäre, so dürfte ein kräftiges Ausheizen oder ein weitgehendes Evakuieren der Röhre die Vorbereitung überflüssig machen, oder wenigstens ihre Dauer bedeutend verkürzen.

Vielmals wiederholte Versuche, von denen eine Anzahl auch in der oben zitierten Arbeit Herzbergs bestätigt ist, deuten aber darauf hin, daß dies nicht der Fall ist. Der Einfluß des Ausheizens der Röhre auf die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der ersten Welle wurde nämlich in einem elektrischen Ofen untersucht; die Temperatur der Wände wurde bis auf 290° gesteigert. Aus diesen Versuchen, in welchen man die Entladungen nach dem Abkühlen der Röhre erregte, ergab sich, daß mit zunehmender Temperatur und Dauer des Heizens der Wände die genannte Geschwindigkeit abnahm, wie es die Tabelle 2 zeigt.

Tabelle 2.

| Annähernde Temperatur der Wände | Dauer des Heizens Minuten | Zeit zum Durchlaufen einer bestimmten Strecke sec |
|---|---|---|
| Zimmertemperatur | 0 | 1,8 |
| 290 | 5 | 5,3 |
| 290 | 10 | 8,6 |
| 290 | 15 | 9,5 |
| 290 | 20 | 10,4 |
| Zimmertemperatur | 0 | 1,9 |

In einer genügend stark ausgeheizten Röhre kann häufig das Nachleuchten trotz langer Vorbereitung wochenlang nicht erhalten werden. In ähnlicher Weise wie das Ausheizen wirkt auch ein Hochvakuum und

ebenso Entladungen von der Form eines oszillatorischen, weißen, im Innern der Röhre bei 3 bis 4 cm Hg-Druck durchschlagenden Funkens.

Es bleibt also die zweite Annahme, nämlich, daß die Vorbereitung der Röhren auf einem Absetzen einer bis jetzt noch unbestimmten Substanz auf ihren Wänden beruht. Diese Substanz bewegt sich mit dem leuchtenden Gase zusammen, wie aus folgendem Versuche hervorgeht. In einer an ein gewöhnliches Geisslerrohr angeschmolzenen Glaskugel konnte man mit elektrodenlosen Entladungen kein Nachleuchten hervorrufen; es entstand aber sofort, nachdem man das in dem Geisslerrohr erregte Nachleuchten durch zugelassene Luft in die Kugel hineindringen ließ.

Als weitere Bestätigung unserer Annahme kann die Tatsache dienen, daß die Vergrößerung der Glasfläche im Innern des Rohres die Vorbereitung erschwert und die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der ersten „Welle“ verzögert. Ein entsprechender Versuch wurde folgendermaßen ausgeführt. Das benutzte Rohr bestand aus zwei Teilen *a* und *b*. Im Teile *a* von ziemlich großem Querschnitt waren viele enge und dünnwandige Röhrchen angebracht; der Querschnitt des Teiles *b* war viel kleiner, war aber gleich dem für das Gas freien Querschnitt des Teiles *a*. Es ergab sich, daß der letztere eine viel längere Vorbereitung erforderte und daß die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der ersten „Welle“ im Rohre *a* viel kleiner war als im Rohre *b*.

Wie erwähnt, ist es bis jetzt noch nicht gelungen, die sich an den Wänden der Röhre absetzende Substanz zu bestimmen. Im Anschluß an die Struttsche Hypothese sind die Gase $O_2$, $O_3$, $NO$ und $NO_2$ untersucht worden, indem man mit ihnen die Apparatur erfüllte; da aber die Vorbereitung dadurch gar nicht beeinflußt wurde, ist hieraus zu folgern, daß keines dieser Gase die sich an den Wänden absetzende Substanz darstellt. Es ist nicht ausgeschlossen, daß es sich hier um ein Produkt der weiteren Oxydierung von $NO$ durch $O_3$ handelt, vielleicht um das feste $N_2O_5$.

Anmerkung. Herr Herzberg erwähnt in seiner Arbeit, daß er beim Kühlen der Entladungsröhre mit flüssiger Luft eine blauschwarze Flüssigkeit erhalten hat, die er als verflüssigtes Ozon ansieht; auf Grund einiger Ergebnisse, welche bald mitgeteilt werden sollen, glauben wir, daß es vielmehr das verflüssigte $NO_2$ war, obwohl in der Erscheinung des Luftnachleuchtens das Ozon eine wichtige Rolle spielt.

Warschau, Institut f. Experimentalphysik d. Univ., Februar 1928.

# Die Gravitation und die speziellen Gravitationsfelder der Relativitätstheorie.

Von **G. Maneff** in Sofia.

(Eingegangen am 28. Februar 1928.)

**Es wird gezeigt, daß die Intensität der speziellen Gravitationsfelder der allgemeinen Relativitätstheorie $c^2$ ($= 9.10^{20}$) mal kleiner ist als die der reellen Gravitationsfelder: es kommt also auf dasselbe hinaus, als ob die bekannten Effekte der Einsteinschen Gravitation nicht vorhanden sind. — Es ergibt sich, daß das Newtonsche Gesetz nicht als eine Näherung des Einsteinschen Gesetzes gelten kann, wie auch, daß das Machsche Prinzip unzulässig ist, daß es unvereinbar ist mit der in der allgemeinen Relativitätstheorie postulierten Rotationssymmetrie.**

1. Die Äquivalenzhypothese der Relativitätstheorie gestattet die Ersetzung einer beschleunigten Bewegung durch ein Gravitationsfeld spezieller Art. Um bis zu dem allgemeinen Gesetz des Gravitationsfeldes zu kommen, wie auch es auf die wirklichen Gravitationsfelder zu übertragen, muß man die folgenden Forderungen berücksichtigen: a) das allgemeine Relativitätspostulat muß erfüllt bleiben; b) die Energie muß die für felderregende Wirkung maßgebende sein, und c) es muß der Energie- und der Impulssatz ebenfalls befriedigt sein.

P. Lenard* macht den Einwand, daß die hinzugedachten Gravitationsfelder Vorgängen entsprechen, die sich in der Erfahrung nicht gezeigt haben, und G. Mie** äußert sich dahin, daß die Felder ohne materielle Zentren gar nicht existieren, und daß es nicht denkbar ist, einen wirklichen materiellen Körper durch rein mathematische Operation in die Welt hinein oder aus ihr heraus zu eskamotieren.

Seinerseits behauptet Einstein*, seine Felder seien keine freie Erfindung des Relativitätstheoretikers, weil sie dieselben Differentialgesetze erfüllen wie diejenigen Felder, die wir als Wirkungen von Massen aufzufassen gewohnt sind.

Dazu füge ich noch das bekannte Ergebnis, daß die Newtonsche Theorie die erste Näherung der Einsteinschen Theorie bildet.

Während die Relativitätstheorie, wie ich a. a. O. erwähnte, keine bestimmte physikalische Vorstellung der Gravitation zu geben vermag, hält man sie bekanntlich in formaler Hinsicht für vollkommen fehlerfrei. Trotzdem aber stelle ich die Frage auf, ob dieselben Differentialgesetze, die ihre Felder ganz spezieller Art erfüllen, formal auch für die reellen Gravitationsfelder in Kraft bleiben.

---

* Allgemeine Diskussion über die Relativitätstheorie. Phys. ZS. **21**, 666, 1920.

** G. Mie, ebenda **18**, 553, 1917.



2. Zur Vereinfachung seiner Gleichungen wählt Einstein* die Zeiteinheit derart, daß die Vakuumlichtgeschwindigkeit — in dem „lokalen“ Koordinatensystem gemessen — gleich 1 wird. Dann sucht er nach Ableitung der differentiellen Grundgleichungen die Gleichungen der Newtonschen Theorie als erste Näherung zu erhalten. Für das Gravitationspotential ergibt sich der Ausdruck:

$$-\frac{\varkappa}{8\pi}\int\frac{\varrho\, d\tau}{r}, \tag{1}$$

während die Newtonsche Theorie, bei der von ihm gewählten Zeiteinheit,

$$-\frac{k}{c^2}\int\frac{\varrho\, d\tau}{r} \tag{2}$$

liefert. Durch Vergleich findet er:

$$\varkappa = \frac{8\pi k}{c^2}. \tag{3}$$

Er erhält auch den Koeffizienten

$$\alpha = \frac{2kM}{c^2}, \tag{4}$$

welchen er bei der Berechnung der Effekte der Relativitätstheorie benutzt, und welchem eine wesentliche Rolle in der Schwarzschildschen Gleichung zukommt.

Schließlich gelangt er zu der Abweichung der Perihelbewegung der Planeten

$$\varepsilon = 3\pi\frac{\alpha}{a(1-e^2)} = 24\pi^3\frac{a^2}{T^2 c^2(1-e^2)}. \tag{5}$$

Einstein behauptet, daß in (5) die Umlaufzeit $T$ in Sekunden ausgedrückt ist. Nun aber läßt sich durch Verfolgung der Ableitungsweise des Ausdrucks (5)** wie auch der Ausdrücke (4) und (3) feststellen, daß nicht nur $T$, sondern auch $\alpha$ und $\varkappa$ Größen darstellen, die nicht in dem absoluten Maßsystem ausgedrückt sind.

Wenn man das Gravitationspotential der Newtonschen Theorie (2) erhalten will, so muß man in der von ihm gewählten Zeiteinheit ($c = 1$) nicht nur durch $c^2$, sondern durch $c^4$ dividieren. Denn $\varrho$ bedeutet in (1) die Energiedichte (im Newtonschen Potential aber die Materiedichte), und $k$ ist die Gravitationskonstante mit der Dimension $[l^3 m^{-1} t^{-2}]$, d. h. sie enthält die Zeit quadratisch im Nenner. Daraus folgt aber, daß die Zeit $T$ in Sekunden und $a$ — die große Halbachse — in Zentimetern ausgedrückt sein werden, wenn die Formeln (3), (4), (5) statt durch $c^2$, durch $c^4$ dividiert worden sind.

---

* A. Einstein, Ann. d. Phys. 49, 769, 1916.

** Derselbe, Berl. Ber. 1915, S. 830.

Derart erhält man für $\varepsilon$ aus (5) — die Perihelverschiebung der Planeten —, wie für die Ablenkung der Lichtstrahlen im Gravitationsfeld und für die Rotverschiebung, in deren Ausdrücke

$$\alpha = \frac{2kM}{c^4} \tag{6}$$

eingeht, Werte, die $c^2 = 9 \cdot 10^{20}$ mal kleiner sind als die von Einstein gefundenen. Dies bedeutet aber nichts Geringeres, als daß die Effekte der Relativitätstheorie aus ihren Differentialgleichungen nicht abgeleitet werden können, oder, was dasselbe ist, sie existieren für sie nicht.

3. Andererseits erhält Laue denselben Einsteinschen Wert für $\alpha$ — gegeben durch den Ausdruck (4) — und auch die Effekte der Relativitätstheorie, obwohl er mit dem absoluten Maßsystem ($c = 3 \cdot 10^{10}$ cm/sec) operiert, und für

$$\varkappa = \frac{8\pi k}{c^4}, \tag{7}$$

welcher Ausdruck sich von (3) durch $c^2$ im Nenner unterscheidet.

Es wäre nötig, diesen Widerspruch aufzuklären.

Laue* erhält mit Hilfe des Variationsprinzips und in Verbindung mit gewissen Bedingungen die Differentialgleichungen der geodätischen Linien

$$r^2 \frac{d\varphi}{dp} = b, \tag{8}$$

$$\frac{r-\alpha}{r} \cdot \frac{dt}{dp} = 1, \tag{9}$$

$$\frac{r}{r-\alpha} \cdot \left(\frac{dr}{dp}\right)^2 + r^2 \left(\frac{d\varphi}{dp}\right)^2 - c^2 \cdot \frac{r-\alpha}{r} \cdot \left(\frac{dt}{dp}\right)^2 = -A. \tag{10}$$

Nach Elimination der $dp$ und $dt$ aus diesen drei Gleichungen kommt er zu der Differentialgleichung:

$$\left(\frac{d\varrho}{d\varphi}\right)^2 = \frac{c^2 - A}{b^2} + \frac{\alpha A}{b^2} \cdot \varrho - \varrho^2 + \alpha \varrho^3. \tag{11}$$

Dann vergleicht er diese mit der entsprechenden Differentialgleichung des Newtonschen Zweikörperproblems

$$\left(\frac{d\varrho}{d\varphi}\right)^2 = \frac{E}{b^2} + \frac{2kM}{b^2} \cdot \varrho - \varrho^2 \tag{12}$$

und mit dem entsprechenden Flächensatz

$$r^2 \dot{\varphi} = b. \tag{13}$$

Indem Laue (11) mit (12) vergleicht, macht er die Annahme, daß $b$ dieselbe Konstante sowohl in (8) — in den geodätischen Linien —,

---

* M. v. Laue, Die Relativitätstheorie **2**, 218, 1923.

wie auch in (12) — in der Newtonschen Theorie — ist. Wenn wir bei einer solchen Identifizierung der $b$ die Größen $dp$, $dt$, $d\varphi$ aus (8), (9) und (13) eliminieren, so würden wir

$$\alpha = 0, \tag{14}$$

nicht aber $\alpha = \frac{2kM}{c^2}$, wie dies Laue in seiner Betrachtung tut, erhalten. Dabei folgt aus (9), daß $dt = dp$ ist.

Setzen wir in (10) jetzt $A = 1$, d. h. $dp = ds$, worauf uns die Schwarzschildsche Gleichung hinweist, und suchen wir in erster Näherung die Beziehung zwischen der Konstante $b$ in der Relativitätstheorie und der Konstante $b_0$ in der Newtonschen Theorie auf*, so erhalten wir

$$b_0 = c.b. \tag{15}$$

Nach Vergleich der entsprechenden ersten und zweiten Glieder rechts in (11) und (12) erhalten wir unter Berücksichtigung der Bedingung (15):

$$c^2 - 1 = \frac{E}{c^2}, \quad \alpha = \frac{2kM}{c^2}. \tag{16}$$

In der Tat zeigt die zweite Gleichung (16), daß man genau den gesuchten Ausdruck für $\alpha$ bekommt, aber die Bedingung dafür ist uns durch die erste Gleichung vorgeschrieben. Entweder ist $E$ verhältnismäßig sehr klein gegen $c^2$, wie dies Laue voraussetzt, und dann muß man annehmen, daß $c^2 = 1$ ist, oder nach Vernachlässigung der Einheit gegen $c^2$ erhält man $E = c^4$. Die erste Möglichkeit führt uns zu der Annahme, die auch Einstein beim Vergleich von (1) und (2) macht, und das führt uns nicht zu dem absoluten Maßsystem. Die zweite Möglichkeit aber zeigt uns, daß die Energie jedes einzelnen Massenpunktes $c^2$ mal vergrößert werden muß, um die entsprechende Abweichung bei der Perihelbewegung zu erhalten.

Lösen wir schließlich (8), (9), (12) gleichzeitig auf, und zwar bei ganz verschiedenen beliebigen Konstanten $b$ und $b_0$ und bei $\alpha = \text{const}$, so bekommen wir auch $r = \text{const}$, d. h. die geodätischen Linien der Relativitätstheorie führen uns in Verbindung mit dem Newtonschen Flächensatz zu der kreisförmigen Bewegung. In diesem Falle kann also keine Rede von einer Abweichung der Perihelbewegung sein.

Die Differentialgleichungen der geodätischen Linien, welche die Bewegungsgesetze des Einsteinschen Gravitationsfeldes ausdrücken, wie

* H. Bauer, Mathematische Einführung in die Gravitationstheorie Einsteins 1922, S. 78.



auch die Schwarzschildsche Gleichung können also zur Lösung des Newtonschen Zweikörperproblems nicht verwendet werden.

4. Die anderen Autoren, die die Effekte der Relativitätstheorie ableiten, verwenden zur Erhaltung von $\alpha$ entweder dieselben oben erwähnten Methoden oder nehmen $\alpha$ als gegeben an.

Unerklärt bleibt nur die Tatsache, wie Einstein in seiner Gravitationstheorie vom Jahre 1911, nur auf Grund der Äquivalenzhypothese, ohne Berücksichtigung seines Invarianzpostulates — durch $g = -1$ ausgedrückt — und ohne die diesbezüglichen mathematischen Methoden, den Effekt der Strahlenablenkung, wenn auch nur auf die Hälfte des Betrages, und die Rotverschiebung sogar gänzlich ableiten konnte. Die Ergebnisse dieser Theorie dienen außerdem oft zur Orientierung in der letzten Relativitätstheorie vom Jahre 1915. Richtet man nach dieser ersten Theorie die Größen, mit denen die letzte Theorie operiert, so würde man zu der Schlußfolgerung kommen, daß $\alpha$ nach (6) gegeben sei. So z. B. erhält Einstein bei der Betrachtung der Newtonschen Theorie als erste Näherung*, daß $g_{44/2}$ die Rolle des Gravitationspotentials spielt. Wenn man an Stelle von $\gamma . h$ in seiner ersten Theorie** die Potentialdifferenz $\varDelta g_{44/2}$ setzt, so erhält man:

$$\nu = \nu_0\left(1 + \frac{\varDelta g_{44}}{2c^2}\right) \quad \text{oder} \quad \nu = \nu_0\left(1 + \frac{\Phi}{2c^4}\right). \tag{17}$$

Einen ähnlichen Ausdruck mit $c^4$ im Nenner würde man auch für die Geschwindigkeit im Gravitationsfeld erhalten.

Was die Relativitätstheorie vom Jahre 1913 betrifft, so behauptet Einstein*** dort ausdrücklich, daß er nur eine Darstellungsweise gebraucht, welche sich von der üblichen dadurch unterscheidet, daß in letzterer der Impuls $J$ und die Energie $E$ noch einen Faktor $c$ aufweisen. Er erhält sein System identisch mit dem gewöhnlichen, mit dem einzigen Unterschied, daß seine $E = mc$ und $J = m$, d. h. andere Dimensionen besitzen als in der üblichen Darstellungsweise, obwohl kein physikalischer Grund dafür vorliegt. Vielleicht ergeben diese Bedingungen die völlige Invarianz seiner Gleichungen. Wenn man aber schließlich bei der Aufsuchung der Effekte der Relativitätstheorie zu dem absoluten Maßsystem übergeht, gelangt man wieder zum $c^4$ im Nenner.

5. Die Differentialhauptgleichungen Einsteins:

$$R_{\mu\nu} = -\varkappa(T_{\mu\nu} - {}^1/_2\, g_{\mu\nu} . T),$$

* A. Einstein, Ann. d. Phys. **49**, 769, 1916.

** Derselbe, ebenda **35**, 898, 1911.

*** Derselbe, ZS. f. Mathem. u. Phys. **62**, 225, 1913.





die den Impulsenergietensor $T_{\mu\nu}$ enthalten, der wie $T_{44}$ die Energiedichte darstellt, und andererseits die postulierte Bedingung der Invarianz $g = -1$, führen zu einem fiktiven Gravitationsfeld. Letzteres hat mit dem reellen Gravitationsfeld nur das gemeinsam, daß es in unendlich kleinen Gebieten zu einem homogenen Felde führt. Eine eingehendere Betrachtung des Ausdrucks (7) bestätigt nicht nur diese Folgerung bezüglich der speziellen Felder der Relativitätstheorie, sondern sie deckt uns manche ihrer Besonderheiten auf. Lassen wir $8\pi$ beiseite und erwähnen nur, daß $k$ die Anziehung der Einheit Materiemasse auf eine gleiche Materiemasse im Abstand Eins darstellt, so zeigt die Anwesenheit von $c^4$ im Nenner des entsprechenden $\varkappa$ in der Relativitätstheorie, daß es sich hier um die Anziehung der Masse der Einheit Energie $1/c^2$ von einer anderen Masse der Einheit Energie $1/c^2$ im Abstand Eins handelt.

Dieselbe Frage läßt sich von einer anderen Seite beleuchten: Benutzen wir das absolute Maßsystem ($c = 3 \cdot 10^{10}$ cm/sec), so erhalten wir für das Newtonsche Gesetz in der Relativitätstheorie die Gleichungen:

$$m \cdot \frac{d^2 x_\tau}{d t^2} = -\frac{m c^2}{2} \cdot \frac{\partial g_{44}}{\partial x_\tau} \quad (\tau = 1, 2, 3). \tag{18}$$

Aus diesem Ausdruck (18) sieht man, daß hier die Rolle der angezogenen Masse durch die kinetische Energie $^1/_2\, m c^2$ vertreten wird, und aus der Ableitung der $g_{44}$ würden wir erhalten, daß die Anziehungskraft gleich der $c^2$-fach verkleinerten Newtonschen Kraft ist, oder, was dasselbe bedeutet, sie geht nicht aus einem materiellen Zentrum hervor, sondern aus einem Zentrum, in dem Energie lokalisiert ist.

Dabei klärt sich noch eine andere Frage, weshalb Einstein in seiner Theorie vom Jahre 1913 $E = mc$ setzt. Indem er die angezogene Energie $c$ mal verkleinert und ebensoviel die anziehende Energie, gelangt er zu $c^2$ in $\varkappa$ und in $\alpha$ für die sich gegenseitig anziehenden Energiemassen, nicht aber zu $c^4$.

Während in meiner Theorie* zur Erklärung der Gravitation eine symmetrische Einwirkung des materiellen Zentrums auf den materiellen Körper — das Newtonsche Gesetz — plus einer asymmetrischen Einwirkung des materiellen Zentrums auf die Energie — der Satz von der Schwere der Energie — notwendig ist, reicht in der Relativitätstheorie, wie dies oben gezeigt wurde, zur Erklärung der Gravitation und ihrer Effekte nur eine symmetrische Einwirkung von Energie auf Energie — Gravitationsfelder spezieller Art — nicht aus, sondern man bedarf

* G. Maneff, ZS. f. Phys. 31, 786, 1925.

noch einer asymmetrischen Einwirkung von Materie auf Energie. Berücksichtigt man das Invarianzprinzip der Relativitätstheorie, so paßt die letzte Forderung in keiner Weise in das mathematische Gebäude der Relativitätstheorie hinein.

Man kann auch $8\pi$ in (7) erklären. Nur $4\pi$ zeigt, daß $\varkappa$ zentralen Ursprungs ist; die Verdopplung von $4\pi$ kann man durch das gleichzeitige Auftreten von schwerer und träger Masse erläutern. Einstein bringt beim Vergleich der Gravitationskonstanten — sein $\varkappa$ und das Newtonsche $k$ — in seine Theorie mit dem Einführen von $4\pi$ aus der Poissonschen Gleichung auch den rotationellen Charakter des Newtonschen Gesetzes hinein. Auch die strenge Lösung des Relativitätsproblems von Schwarzschild enthält in sich die Rotationssymmetrie um den Nullpunkt.

Infolgedessen kann man das Newtonsche Gesetz nicht als eine unmittelbare Näherung des Einsteinschen Gesetzes betrachten. Gerade das Entgegengesetzte gilt: Das Gesetz der Relativitätstheorie bezieht sich nur auf die Energiemasse, und um es dem Newtonschen Gesetz anzupassen, wäre die Annahme einer Rotationssymmetrie sicher erforderlich. Aber auch die so nebenbei zugelassenen Zentralfelder, die gegen das Grundprinzip der Relativitätstheorie sprechen würden, vermögen das Gravitationsproblem nicht zu lösen, da die angenommenen Energiezentren mit einer $c^2$-fach schwächeren Gravitationseinwirkung auftreten.

Außerdem steht eine Einführung der Rotationssymmetrie in die Relativitätstheorie in erkenntnistheoretischer Hinsicht in vollem Gegensatz zum Machschen Prinzip. Das letztere ist gerade in den Fällen, die sich durch die strenge Schwarzschildsche Gleichung lösen lassen, unanwendbar. Ich erwähne nur den charakteristischen Fall von Schrödinger-Bauer, der als Rätsel in der allgemeinen Relativitätstheorie geblieben ist*.

Während bei uns das selbständige Gravitationsfeld durch die Newtonsche Kraft geregelt wird, hängt es in der Relativitätstheorie gänzlich vom Machschen Prinzip ab. Dabei ist in unserer Theorie ein physikalisches Modell für dies Feld zulässig, ein deformierter Äther, in der Relativitätstheorie aber nicht. Dann läßt sich das Verschwinden der Komponenten des Gravitationsfeldes $t_\sigma^\alpha$ durch den Verbrauch von Energie zur Deformierung des Äthers deuten, während ein Auftreten von $t_\sigma^\alpha$ als Folge einer Koordinatentransformation bedeuten wird, daß der isotrope Äther, bezogen auf deformierte Koordinaten, als relativ deformiert

* M. v. Laue, Die Relativitätstheorie 2, 178, 1923.

erscheinen wird. Indem Einstein* das Machsche Prinzip vor Augen hält, lehnt er das vollständige Verschwinden der $t_\sigma^\alpha$ ab. Aber Schrödinger und auch Bauer stehen auf dem Boden der Schwarzschildschen Gleichung, von der oben gesagt wurde, daß sie mit dem Machschen Prinzip unverträglich ist.

6. Die Einsteinsche Methode zur Erklärung der Gravitation als Kraft, die durch das Machsche Prinzip geregelt wird, ist unzulänglich. Es bleibt noch übrig, den Versuch von Weyl zu erörtern. Weyl betrachtet die Gravitation als ein Führungsfeld und schließt sich im allgemeinen an Einstein an. Die Intensität seiner Gravitationsfelder ist sehr schwach. Er findet, daß die Abweichungen der metrischen Fundamentalform der Relativitätstheorie von der euklidischen Form gering sind. Um zu einer Vorstellung von der Planetenbewegung längs geodätischer Linien in einem Führungsfeld zu kommen, stellt Weyl folgende Überlegung an**: „Der Radius der Erdbahn beträgt etwa 8 Lichtminuten, die Dauer des Erdumlaufs hingegen ein ganzes Jahr!"

Es ist klar, daß bei der gleichen Bewegung für zwei Liniengrößen zwei verschiedene Maßeinheiten verwendet werden. Wenn außerdem diese Abweichungen von der euklidischen Form so geringfügig sind, wenn Weyl die Einsteinschen Ergebnisse mit $c^2$ im Nenner verwendet, so ist offenbar, daß dieselben Abweichungen verschwindend klein werden, wenn man, wie gesagt wurde, gemäß den Gleichungen der Relativitätstheorie $c^4$ im Nenner setzt.

Schlußbemerkung. Aus den dargelegten Erwägungen sieht man, daß die speziellen Gravitationsfelder der Relativitätstheorie, erzeugt durch bloße Änderung des Koordinatensystems, obschon in Verbindung mit dem Postulat der Invarianz und mit dem Energie- und Impulssatz, nur fiktive Felder sind, die man zur Lösung des Gravitationsproblems sogar als mathematische Hilfskonstruktion nicht auffassen kann.

Der Versuch von Einstein, die Materie und Energie in gemeinsamen Differentialgleichungen zu vereinigen, indem er eine Theorie der Gravitation aufstellt, welche sich auf Felder, die ähnlich den elektromagnetischen gebaut sind, bezieht, oder, was dasselbe ist, einen natürlichen Abschluß der Maxwellschen Periode der theoretischen Physik darstellen soll, kann als mißlungen betrachtet werden.

Sofia, Physikalisches Institut der Universität.

* A. Einstein, Phys. ZS. 19, 115, 1918.

** H. Weyl, Raum-Zeit-Materie, 1921, S. 221.

# Über die Grundlagen des matrizenmechanischen Umdeutungsprinzips und über eine Spektraltheorie der Bohrschen fastperiodischen Funktionen.

Von **Aurel Wintner** in Leipzig.

(Eingegangen am 11. März 1928.)

Es wird die Frage nach der grundsätzlichen Möglichkeit des von Heisenberg als quantentheoretische Kinematik bezeichneten matrizenmäßigen Übertragungsprinzips aufgeworfen und in einer Verallgemeinerung der Theorie der Laurentmatrizen und auf Grund der Bohrschen Untersuchungen dahin beantwortet, daß der Wertevorrat und das Spektrum der der klassischen Schwingung zugeordneten Hermiteschen Form genau und übrigens auch dem Gewicht nach mit dem Wertgebiet der klassischen Schwingung übereinstimmen. Im Anschluß daran folgen so unmittelbar gewisse Ergebnisse über das frequenzinvariante Verhalten der amplitudenäquivalenten Bewegungsform, die von den neueren Anschauungen über die Natur der Schwingungsvorgänge postuliert werden. Der Sachverhalt hat mathematisch einen zum Teil diophantischen, zum Teil gruppentheoretischen Hintergrund, was jedoch im wesentlichen nur angedeutet wird.

Die quantentheoretische Kinematik ordnet der triginometrischen Reihe

$$\sum_{n=-\infty}^{+\infty} a_n e^{i \nu_n t}$$

einer reellwertigen Funktion $f(t)$ eine unendliche Hermitesche Matrix zu; die Frequenzen $\nu_n$, die reell sein mögen, bilden dabei — vom Falle der größten Entartung abgesehen — nicht eine arithmetische Progression, d. h. die Funktion ist nicht periodisch*. Im nachstehenden soll untersucht werden, wodurch der Übergang von der klassischen Funktion zur Matrix der Heisenbergschen Kinematik überhaupt ermöglicht wird. Es zeigt sich, daß unter ziemlich allgemeinen und in den Anwendungen gewiß erfüllten Voraussetzungen — z. B. dann, wenn die Funktion im Bohrschen Sinne fastperiodisch ist — der Wertevorrat, also auch das Spektrum der Hermiteschen Form mit dem Wertevorrat der Funktion

$$f(t); \quad -\infty < t < +\infty$$

übereinstimmen. In dem Spezialfall der periodischen Funktionen geht dies in den zentralen Satz der Toeplitzschen Theorie der Laurentmatrizen** über. Es scheint, daß die Beweisanordnung von Herrn

* W. Heisenberg, Math. Ann. **95**, 685 ff., 1926. Die Annahme, daß $f$ bedingtperiodisch ist, so daß das Frequenzsystem eine endliche Basis hat, würde keine nennenswerte Vereinfachung ermöglichen.

** O. Toeplitz, ebenda **70**, 351—376, 1911.

Toeplitz auf den uns interessierenden nichtentarten Fall nicht unmittelbar übertragen werden kann, weil sie den Umstand, daß dabei die Frequenzen äquidistant sind, explizit verwertet. Es liegt darum nahe, den direkten Weg einzuschlagen, der auch bei dem entsprechenden Problem der Gitterdynamik unmittelbar zum Ziele führt und für welchen, im Anschluß an Herrn Hellinger*, die Berechnung der Spektralmatrix geradezu den Ausgangspunkt bildet.

Da in die Hermitesche Matrix die Frequenzen nur auf eine sekundäre Weise eingehen, so erhebt sich im Anschluß an das Obige die Frage nach dem frequenzinvarianten Verhalten des Wertevorrats, das lediglich durch die Amplituden bedingt ist. Man wird so zwanglos zu gewissen Untergruppen einer unendlichen Abelschen Gruppe geführt, die für das frequenzinvariante Verhalten ausschlaggebend sind. Betrachten wir der Einfachheit halber den nichtentarteten Fall linear unabhängiger Frequenzen, wo jene Untergruppen nicht vorhanden sind. Es ergibt sich dann aus dem unter (7) angegebenen Bohrschen Grenzwertsatz als eine Selbstverständlichkeit, daß die obere Grenze der Funktion

$$|f(t)|; \quad -\infty < t < +\infty$$

eine Frequenzinvariante ist, und es ist dabei bereits das ganze Wertgebiet der Funktion

$$|f(t) - f(0)|; \quad -\infty < t < -\infty$$

frequenzinvariant, d. h. durch die Gesamtheit der Amplituden (die also sonst beliebig angeordnet werden können) vollständig bestimmt. Der Nullwert der Funktion, als Summe der Amplituden, hat dabei die Rolle einer algebraischen „Spur“. Diese diophantischen Verschärfungen des Additionstheorems der Intensitäten (d. h. der Vollständigkeitsrelation, nach welcher der quadratische Mittelwert von $|f|$ aus denjenigen der Partialschwingungen, nämlich aus den Quadraten der Amplitudenbeträge, sich additiv-unabhängig superponiert) werden durch die neueren Anschauungen über die Natur der Schwingungsvorgänge geradezu postuliert. Es scheint mir, daß auch die früher erwähnten Spektralsätze zum inneren Verständnis der quantenmechanischen Methoden auch im übrigen beitragen können, trotzdem es sich dabei nur um die Kinematik handelt**,

* E. Hellinger, Diss. Göttingen 1907, S. 76—77.

** Diese Vermutung wird durch eine mondtheoretische Analogie suggeriert. Es sei gestattet, darauf kurz einzugehen. Die unendliche Matrix der Zahlen $c_{mn}$, wobei $m$ und $n$ ganzzahlig von $-\infty$ bis $+\infty$ gehen, möge durch $\| c_{mn} \|$ bezeichnet werden. Die Matrizen vom Laurenttypus („Zyklanten“) sind diejenigen, die sich aus einer einfachen Zahlenfolge $\{A_k\}$ wie folgt ableiten: $\| A_{m-n} \|$. Die

worin die Vertauschungsrelationen noch nicht eingehen*. Dem entspricht es, daß die Bohrmatrizen im Hilbertschen Sinne noch beschränkt, ferner miteinander vertauschbar und dabei so beschaffen sind, daß sie nur ein zusammenhängendes Spektrum haben können; zwar können sie unter Umständen ein Punktspektrum besitzen, dann liegt es jedoch — mit Ausnahme der Konstantenmatrix, d. h. der Bohrmatrix von $f \equiv$ const. — notwendig in einem kontinuierlichen Spektrum. Unnötig ist zu betonen, daß dies alles nicht von dem Grunde herrührt, daß nur die fastperiodischen Funktionen betrachtet werden und nicht ihre von verschiedenen Autoren untersuchten Verallgemeinerungen, was übrigens ohne Schwierigkeit geschehen könnte. Doch kann ich hier darauf ebensowenig eingehen wie auf eine parallel laufende Matrizentheorie der Dirichletreihen.

---

Einheitsmatrix $\|\delta_{mn}\|$, also auch die Differenzenmatrix $\|\delta_{m-n} - A_{m-n}\|$, ist offenbar so beschaffen. Denn setzt man $\delta_0 = 1$ und $\delta_j = 0$ für $j \gtrless 0$, so ist $\|\delta_{mn} - A_{m-n}\| = \|\alpha_{m-n}\|$, wenn $\alpha_k = \delta_k - A_k$ gesetzt wird. Laurentmatrizen sind miteinander immer vertauschbar (kommutativ in bezug auf Matrizenmultiplikation), nicht aber die Matrizen $\|B_m \delta_{mn} - A_{m-n}\|$, die als vom halblaurentschen Typus bezeichnet werden könnten und nur dann Laurentmatrizen sind, wenn die Zahlen $B_m$ unabhängig von $m$ ausfallen. Halblaurentsche Matrizen sind aus der Adams-Hillschen Theorie des Mondknotens und des Perigäums bekannt, wenn auch freilich dabei $B_m$ von „großem“ Betrage ist gegenüber der $m$-ten Zeile von $\|A_{m-n}\|$. Bei Adams und Hill handelt es sich darum, daß $B_m$ eine Funktion $B_m(\varrho)$ eines Frequenzparameters $\varrho$, des charakteristischen Exponenten, ist, und daß man diesen so zu bestimmen hat, daß $\lambda = 1$ zu einem Eigenwert der Matrix $\|B_m(\varrho)\,\delta_{mn} - \lambda A_{m-n}\|$ wird. Es gibt unendlich viele charakteristische Exponenten, doch lassen sie sich — und damit ist es mit der Analogie aus — in (höchstens) zwei arithmetische Progressionen einordnen. Dem entspricht es, daß der charakteristische Exponent seiner eigentlichen Bedeutung nach von vornherein nur modulo Eins in Betracht kommt. In der Mondtheorie sind die beiden (modulo Eins reduzierten) charakteristischen Exponenten aus Realitäts-, d. h. Symmetriegründen einander entgegengesetzt gleich.

Es scheint mir nun, daß die zu den Heisenbergschen Vertauschungsrelationen gehörigen, d. h. die eigentlichen quantenmechanischen Matrizen nur ungefähr in demselben Sinne allgemeiner sind als die oben betrachteten quantenkinematischen Bohrmatrizen, wie sich die Laurentmatrizen zu den halblaurentschen verhalten. Die Redeweise „nur“ bezieht sich dabei auf den Umstand, daß in die Vertauschungsrelationen die Plancksche Konstante eingeht, deren Größenordnung diese Redeweise berechtigt. Vgl. die Fußnote auf S. 156. — Es sei noch erwähnt, daß, wenn $\|A_{m-n}\|$ vom Hermiteschen Typus und $B_m$ etwa positiv ist, die Matrix $\|B_m \delta_{mn} - A_{m-n}\|$ nach einer völlig bestimmten Streckung der Variablen der zugehörigen Bilinearform einer Hermiteschen Matrix gleichkommt.

* Siehe aber meinen Aufsatz im letzten Hefte der Leipziger Sitzungsberichte 1927, S. 145—157. Vgl. W. Heisenberg, l. c. S. 696 ff.





die den Impulsenergietensor $T_{\mu\nu}$ enthalten, der wie $T_{44}$ die Energiedichte darstellt, und andererseits die postulierte Bedingung der Invarianz $g = -1$, führen zu einem fiktiven Gravitationsfeld. Letzteres hat mit dem reellen Gravitationsfeld nur das gemeinsam, daß es in unendlich kleinen Gebieten zu einem homogenen Felde führt. Eine eingehendere Betrachtung des Ausdrucks (7) bestätigt nicht nur diese Folgerung bezüglich der speziellen Felder der Relativitätstheorie, sondern sie deckt uns manche ihrer Besonderheiten auf. Lassen wir $8\pi$ beiseite und erwähnen nur, daß $k$ die Anziehung der Einheit Materiemasse auf eine gleiche Materiemasse im Abstand Eins darstellt, so zeigt die Anwesenheit von $c^4$ im Nenner des entsprechenden $\varkappa$ in der Relativitätstheorie, daß es sich hier um die Anziehung der Masse der Einheit Energie $1/c^2$ von einer anderen Masse der Einheit Energie $1/c^2$ im Abstand Eins handelt.

Dieselbe Frage läßt sich von einer anderen Seite beleuchten: Benutzen wir das absolute Maßsystem ($c = 3 \, . \, 10^{10}$ cm/sec), so erhalten wir für das Newtonsche Gesetz in der Relativitätstheorie die Gleichungen:

$$m \cdot \frac{d^2 x_\tau}{d t^2} = - \frac{m c^2}{2} \cdot \frac{\partial g_{44}}{\partial x_\tau} \; (\tau = 1, 2, 3). \tag{18}$$

Aus diesem Ausdruck (18) sieht man, daß hier die Rolle der angezogenen Masse durch die kinetische Energie $^1/_2\, m c^2$ vertreten wird, und aus der Ableitung der $g_{44}$ würden wir erhalten, daß die Anziehungskraft gleich der $c^2$-fach verkleinerten Newtonschen Kraft ist, oder, was dasselbe bedeutet, sie geht nicht aus einem materiellen Zentrum hervor, sondern aus einem Zentrum, in dem Energie lokalisiert ist.

Dabei klärt sich noch eine andere Frage, weshalb Einstein in seiner Theorie vom Jahre 1913 $E = mc$ setzt. Indem er die angezogene Energie $c$ mal verkleinert und ebensoviel die anziehende Energie, gelangt er zu $c^2$ in $\varkappa$ und in $\alpha$ für die sich gegenseitig anziehenden Energiemassen, nicht aber zu $c^4$.

Während in meiner Theorie* zur Erklärung der Gravitation eine symmetrische Einwirkung des materiellen Zentrums auf den materiellen Körper — das Newtonsche Gesetz — plus einer asymmetrischen Einwirkung des materiellen Zentrums auf die Energie — der Satz von der Schwere der Energie — notwendig ist, reicht in der Relativitätstheorie, wie dies oben gezeigt wurde, zur Erklärung der Gravitation und ihrer Effekte nur eine symmetrische Einwirkung von Energie auf Energie — Gravitationsfelder spezieller Art — nicht aus, sondern man bedarf

* G. Maneff, ZS. f. Phys. 31, 786, 1925.

noch einer asymmetrischen Einwirkung von Materie auf Energie. Berücksichtigt man das Invarianzprinzip der Relativitätstheorie, so paßt die letzte Forderung in keiner Weise in das mathematische Gebäude der Relativitätstheorie hinein.

Man kann auch $8\pi$ in (7) erklären. Nur $4\pi$ zeigt, daß $\varkappa$ zentralen Ursprungs ist; die Verdopplung von $4\pi$ kann man durch das gleichzeitige Auftreten von schwerer und träger Masse erläutern. Einstein bringt beim Vergleich der Gravitationskonstanten — sein $\varkappa$ und das Newtonsche $k$ — in seine Theorie mit dem Einführen von $4\pi$ aus der Poissonschen Gleichung auch den rotationellen Charakter des Newtonschen Gesetzes hinein. Auch die strenge Lösung des Relativitätsproblems von Schwarzschild enthält in sich die Rotationssymmetrie um den Nullpunkt.

Infolgedessen kann man das Newtonsche Gesetz nicht als eine unmittelbare Näherung des Einsteinschen Gesetzes betrachten. Gerade das Entgegengesetzte gilt: Das Gesetz der Relativitätstheorie bezieht sich nur auf die Energiemasse, und um es dem Newtonschen Gesetz anzupassen, wäre die Annahme einer Rotationssymmetrie sicher erforderlich. Aber auch die so nebenbei zugelassenen Zentralfelder, die gegen das Grundprinzip der Relativitätstheorie sprechen würden, vermögen das Gravitationsproblem nicht zu lösen, da die angenommenen Energiezentren mit einer $c^2$-fach schwächeren Gravitationseinwirkung auftreten.

Außerdem steht eine Einführung der Rotationssymmetrie in die Relativitätstheorie in erkenntnistheoretischer Hinsicht in vollem Gegensatz zum Machschen Prinzip. Das letztere ist gerade in den Fällen, die sich durch die strenge Schwarzschildsche Gleichung lösen lassen, unanwendbar. Ich erwähne nur den charakteristischen Fall von Schrödinger-Bauer, der als Rätsel in der allgemeinen Relativitätstheorie geblieben ist*.

Während bei uns das selbständige Gravitationsfeld durch die Newtonsche Kraft geregelt wird, hängt es in der Relativitätstheorie gänzlich vom Machschen Prinzip ab. Dabei ist in unserer Theorie ein physikalisches Modell für dies Feld zulässig, ein deformierter Äther, in der Relativitätstheorie aber nicht. Dann läßt sich das Verschwinden der Komponenten des Gravitationsfeldes $t_\sigma^\alpha$ durch den Verbrauch von Energie zur Deformierung des Äthers deuten, während ein Auftreten von $t_\sigma^\alpha$ als Folge einer Koordinatentransformation bedeuten wird, daß der isotrope Äther, bezogen auf deformierte Koordinaten, als relativ deformiert

* M. v. Laue, Die Relativitätstheorie 2, 178, 1923.

erscheinen wird. Indem Einstein* das Machsche Prinzip vor Augen hält, lehnt er das vollständige Verschwinden der $t_\sigma^\alpha$ ab. Aber Schrödinger und auch Bauer stehen auf dem Boden der Schwarzschildschen Gleichung, von der oben gesagt wurde, daß sie mit dem Machschen Prinzip unverträglich ist.

6. Die Einsteinsche Methode zur Erklärung der Gravitation als Kraft, die durch das Machsche Prinzip geregelt wird, ist unzulänglich. Es bleibt noch übrig, den Versuch von Weyl zu erörtern. Weyl betrachtet die Gravitation als ein Führungsfeld und schließt sich im allgemeinen an Einstein an. Die Intensität seiner Gravitationsfelder ist sehr schwach. Er findet, daß die Abweichungen der metrischen Fundamentalform der Relativitätstheorie von der euklidischen Form gering sind. Um zu einer Vorstellung von der Planetenbewegung längs geodätischer Linien in einem Führungsfeld zu kommen, stellt Weyl folgende Überlegung an**: „Der Radius der Erdbahn beträgt etwa 8 Lichtminuten, die Dauer des Erdumlaufs hingegen ein ganzes Jahr!"

Es ist klar, daß bei der gleichen Bewegung für zwei Liniengrößen zwei verschiedene Maßeinheiten verwendet werden. Wenn außerdem diese Abweichungen von der euklidischen Form so geringfügig sind, wenn Weyl die Einsteinschen Ergebnisse mit $c^2$ im Nenner verwendet, so ist offenbar, daß dieselben Abweichungen verschwindend klein werden, wenn man, wie gesagt wurde, gemäß den Gleichungen der Relativitätstheorie $c^4$ im Nenner setzt.

Schlußbemerkung. Aus den dargelegten Erwägungen sieht man, daß die speziellen Gravitationsfelder der Relativitätstheorie, erzeugt durch bloße Änderung des Koordinatensystems, obschon in Verbindung mit dem Postulat der Invarianz und mit dem Energie- und Impulssatz, nur fiktive Felder sind, die man zur Lösung des Gravitationsproblems sogar als mathematische Hilfskonstruktion nicht auffassen kann.

Der Versuch von Einstein, die Materie und Energie in gemeinsamen Differentialgleichungen zu vereinigen, indem er eine Theorie der Gravitation aufstellt, welche sich auf Felder, die ähnlich den elektromagnetischen gebaut sind, bezieht, oder, was dasselbe ist, einen natürlichen Abschluß der Maxwellschen Periode der theoretischen Physik darstellen soll, kann als mißlungen betrachtet werden.

Sofia, Physikalisches Institut der Universität.

---

* A. Einstein, Phys. ZS. 19, 115, 1918.
** H. Weyl, Raum-Zeit-Materie, 1921, S. 221.

# Über die Grundlagen des matrizenmechanischen Umdeutungsprinzips und über eine Spektraltheorie der Bohrschen fastperiodischen Funktionen.

Von **Aurel Wintner** in Leipzig.

(Eingegangen am 11. März 1928.)

Es wird die Frage nach der grundsätzlichen Möglichkeit des von Heisenberg als quantentheoretische Kinematik bezeichneten matrizenmäßigen Übertragungsprinzips aufgeworfen und in einer Verallgemeinerung der Theorie der Laurentmatrizen und auf Grund der Bohrschen Untersuchungen dahin beantwortet, daß der Wertevorrat und das Spektrum der der klassischen Schwingung zugeordneten Hermiteschen Form genau und übrigens auch dem Gewicht nach mit dem Wertgebiet der klassischen Schwingung übereinstimmen. Im Anschluß daran folgen so unmittelbar gewisse Ergebnisse über das frequenzinvariante Verhalten der amplitudenäquivalenten Bewegungsform, die von den neueren Anschauungen über die Natur der Schwingungsvorgänge postuliert werden. Der Sachverhalt hat mathematisch einen zum Teil diophantischen, zum Teil gruppentheoretischen Hintergrund, was jedoch im wesentlichen nur angedeutet wird.

Die quantentheoretische Kinematik ordnet der triginometrischen Reihe

$$\sum_{n=-\infty}^{+\infty} a_n e^{i \nu_n t}$$

einer reellwertigen Funktion $f(t)$ eine unendliche Hermitesche Matrix zu; die Frequenzen $\nu_n$, die reell sein mögen, bilden dabei — vom Falle der größten Entartung abgesehen — nicht eine arithmetische Progression, d. h. die Funktion ist nicht periodisch*. Im nachstehenden soll untersucht werden, wodurch der Übergang von der klassischen Funktion zur Matrix der Heisenbergschen Kinematik überhaupt ermöglicht wird. Es zeigt sich, daß unter ziemlich allgemeinen und in den Anwendungen gewiß erfüllten Voraussetzungen — z. B. dann, wenn die Funktion im Bohrschen Sinne fastperiodisch ist — der Wertevorrat, also auch das Spektrum der Hermiteschen Form mit dem Wertevorrat der Funktion

$$f(t); \quad -\infty < t < +\infty$$

übereinstimmen. In dem Spezialfall der periodischen Funktionen geht dies in den zentralen Satz der Toeplitzschen Theorie der Laurentmatrizen** über. Es scheint, daß die Beweisanordnung von Herrn

* W. Heisenberg, Math. Ann. **95**, 685 ff., 1926. Die Annahme, daß $f$ bedingtperiodisch ist, so daß das Frequenzsystem eine endliche Basis hat, würde keine nennenswerte Vereinfachung ermöglichen.

** O. Toeplitz, ebenda **70**, 351—376, 1911.

Toeplitz auf den uns interessierenden nichtentarten Fall nicht unmittelbar übertragen werden kann, weil sie den Umstand, daß dabei die Frequenzen äquidistant sind, explizit verwertet. Es liegt darum nahe, den direkten Weg einzuschlagen, der auch bei dem entsprechenden Problem der Gitterdynamik unmittelbar zum Ziele führt und für welchen, im Anschluß an Herrn Hellinger*, die Berechnung der Spektralmatrix geradezu den Ausgangspunkt bildet.

Da in die Hermitesche Matrix die Frequenzen nur auf eine sekundäre Weise eingehen, so erhebt sich im Anschluß an das Obige die Frage nach dem frequenzinvarianten Verhalten des Wertevorrats, das lediglich durch die Amplituden bedingt ist. Man wird so zwanglos zu gewissen Untergruppen einer unendlichen Abelschen Gruppe geführt, die für das frequenzinvariante Verhalten ausschlaggebend sind. Betrachten wir der Einfachheit halber den nichtentarteten Fall linear unabhängiger Frequenzen, wo jene Untergruppen nicht vorhanden sind. Es ergibt sich dann aus dem unter (7) angegebenen Bohrschen Grenzwertsatz als eine Selbstverständlichkeit, daß die obere Grenze der Funktion

$$|f(t)|; \quad -\infty < t < +\infty \qquad .$$

eine Frequenzinvariante ist, und es ist dabei bereits das ganze Wertgebiet der Funktion

$$|f(t) - f(0)|; \quad -\infty < t < -\infty$$

frequenzinvariant, d. h. durch die Gesamtheit der Amplituden (die also sonst beliebig angeordnet werden können) vollständig bestimmt. Der Nullwert der Funktion, als Summe der Amplituden, hat dabei die Rolle einer algebraischen „Spur". Diese diophantischen Verschärfungen des Additionstheorems der Intensitäten (d. h. der Vollständigkeitsrelation, nach welcher der quadratische Mittelwert von $|f|$ aus denjenigen der Partialschwingungen, nämlich aus den Quadraten der Amplitudenbeträge, sich additiv-unabhängig superponiert) werden durch die neueren Anschauungen über die Natur der Schwingungsvorgänge geradezu postuliert. Es scheint mir, daß auch die früher erwähnten Spektralsätze zum inneren Verständnis der quantenmechanischen Methoden auch im übrigen beitragen können, trotzdem es sich dabei nur um die Kinematik handelt**.

---

* E. Hellinger, Diss. Göttingen 1907, S. 76—77.

** Diese Vermutung wird durch eine mondtheoretische Analogie suggeriert. Es sei gestattet, darauf kurz einzugehen. Die unendliche Matrix der Zahlen $c_{mn}$, wobei $m$ und $n$ ganzzahlig von $-\infty$ bis $+\infty$ gehen, möge durch $\| c_{mn} \|$ bezeichnet werden. Die Matrizen vom Laurenttypus („Zyklanten") sind diejenigen, die sich aus einer einfachen Zahlenfolge $\{A_k\}$ wie folgt ableiten: $\| A_{m-n} \|$. Die

worin die Vertauschungsrelationen noch nicht eingehen*. Dem entspricht es, daß die Bohrmatrizen im Hilbertschen Sinne noch beschränkt, ferner miteinander vertauschbar und dabei so beschaffen sind, daß sie nur ein zusammenhängendes Spektrum haben können; zwar können sie unter Umständen ein Punktspektrum besitzen, dann liegt es jedoch — mit Ausnahme der Konstantenmatrix, d. h. der Bohrmatrix von $f \equiv$ const. — notwendig in einem kontinuierlichen Spektrum. Unnötig ist zu betonen, daß dies alles nicht von dem Grunde herrührt, daß nur die fastperiodischen Funktionen betrachtet werden und nicht ihre von verschiedenen Autoren untersuchten Verallgemeinerungen, was übrigens ohne Schwierigkeit geschehen könnte. Doch kann ich hier darauf ebensowenig eingehen wie auf eine parallel laufende Matrizentheorie der Dirichletreihen.

---

Einheitsmatrix $\| \delta_{mn} \|$, also auch die Differenzenmatrix $\| \delta_{m-n} - A_{m-n} \|$, ist offenbar so beschaffen. Denn setzt man $\delta_0 = 1$ und $\delta_j = 0$ für $j \gtrless 0$, so ist $\| \delta_{mn} - A_{m-n} \| = \| a_{m-n} \|$, wenn $a_k = \delta_k - A_k$ gesetzt wird. Laurentmatrizen sind miteinander immer vertauschbar (kommutativ in bezug auf Matrizenmultiplikation), nicht aber die Matrizen $\| B_m \delta_{mn} - A_{m-n} \|$, die als vom halblaurentschen Typus bezeichnet werden könnten und nur dann Laurentmatrizen sind, wenn die Zahlen $B_m$ unabhängig von $m$ ausfallen. Halblaurentsche Matrizen sind aus der Adams-Hillschen Theorie des Mondknotens und des Perigäums bekannt, wenn auch freilich dabei $B_m$ von „großem“ Betrage ist gegenüber der $m$-ten Zeile von $\| A_{m-n} \|$. Bei Adams und Hill handelt es sich darum, daß $B_m$ eine Funktion $B_m(\varrho)$ eines Frequenzparameters $\varrho$, des charakteristischen Exponenten, ist, und daß man diesen so zu bestimmen hat, daß $\lambda = 1$ zu einem Eigenwert der Matrix $\| B_m(\varrho) \delta_{mn} - \lambda A_{m-n} \|$ wird. Es gibt unendlich viele charakteristische Exponenten, doch lassen sie sich — und damit ist es mit der Analogie aus — in (höchstens) zwei arithmetische Progressionen einordnen. Dem entspricht es, daß der charakteristische Exponent seiner eigentlichen Bedeutung nach von vornherein nur modulo Eins in Betracht kommt. In der Mondtheorie sind die beiden (modulo Eins reduzierten) charakteristischen Exponenten aus Realitäts-, d. h. Symmetriegründen einander entgegengesetzt gleich.

Es scheint mir nun, daß die zu den Heisenbergschen Vertauschungsrelationen gehörigen, d. h. die eigentlichen quantenmechanischen Matrizen nur ungefähr in demselben Sinne allgemeiner sind als die oben betrachteten quantenkinematischen Bohrmatrizen, wie sich die Laurentmatrizen zu den halblaurentschen verhalten. Die Redeweise „nur“ bezieht sich dabei auf den Umstand, daß in die Vertauschungsrelationen die Plancksche Konstante eingeht, deren Größenordnung diese Redeweise berechtigt. Vgl. die Fußnote auf S. 156. — Es sei noch erwähnt, daß, wenn $\| A_{m-n} \|$ vom Hermiteschen Typus und $B_m$ etwa positiv ist, die Matrix $\| B_m \delta_{mn} - A_{m-n} \|$ nach einer völlig bestimmten Streckung der Variablen der zugehörigen Bilinearform einer Hermiteschen Matrix gleichkommt.

* Siehe aber meinen Aufsatz im letzten Hefte der Leipziger Sitzungsberichte 1927, S. 145—157. Vgl. W. Heisenberg, l. c. S. 696 ff.





Es bezeichne $\mathfrak{N}(f)$ die obere Grenze des Betrages der fastperiodischen Funktion $f(t)$ für $-\infty < t < +\infty$, also z. B. im periodischen Spezialfall ihr Modulmaximum. Man setze zur Abkürzung

$$e_x(t) = e^{ixt}; \quad x \gtreqless 0.$$

Sind nur endlich viele Amplituden $a_n$ der Funktion $f$ von Null verschieden, so heißt sie ein fastperiodisches Polynom. Sie heißt eine fastperiodische Funktion, wenn sie durch eine passend wählbare Folge $\{f_j\}$ von fastperiodischen Polynomen gleichmäßig approximiert werden kann, so daß $\mathfrak{N}(f - f_j) \to 0$ gilt für $j \to +\infty$. Die Theorie dieser Funktionen verdankt man Herrn Bohr*. Ist $f$ fastperiodisch, so ist der Grenzmittelwert

$$\mathfrak{M}(f) = \lim_{T \to +\infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^{T} f(t)\, dt$$

vorhanden und die vorher erklärte Norm $\mathfrak{N}(f) \geqq 0$ endlich, d. h. $f$ beschränkt. Rationale ganze Funktionen von fastperiodischen Funktionen sind fastperiodisch. Es möge die Funktion $f$ positiv definit genannt werden, wenn sie reellwertig ist und oberhalb einer positiven (also von Null verschiedenen) Schranke bleibt. Ist entweder $f$ oder $-f$ positiv definit, so heißt $f$ definit. Ist die Funktion $f$ reellwertig, so kann $|f|$ oder auch $f^2$ nur dann definit sein, wenn bereits $f$ definit ist. Denn der Wertevorrat von $f$, als derjenige einer stetigen Funktion, ist zusammenhängend. Der reziproke Wert $f^{-1}$ einer fastperiodischen Funktion ist dann und nur dann fastperiodisch, wenn $|f|$ definit, d. h. $f^{-1}$ beschränkt ist. Sind $f$ und die $f_j$ fastperiodisch, so gilt $\mathfrak{M}(f_j) \to \mathfrak{M}(f)$, wenn $\mathfrak{N}(f - f_j) \to 0$. Mit $f$ ist auch der Betrag $|f|$ fastperiodisch. Die vier Aussagen

$$\mathfrak{M}(|f|^2) = 0; \quad \mathfrak{M}(f e_{-x}) \equiv 0; \quad \mathfrak{N}(f) = 0; \quad f(t) \equiv 0$$

sind miteinander völlig gleichwertig. Es gibt höchstens abzählbar unendlich viele $x$ mit $\mathfrak{M}(f e_{-x}) \neq 0$. Sind alle diese $x$ in der Folge

$$\ldots, \nu_{-2}, \nu_{-1}, \nu_0, \nu_1, \nu_2, \ldots \tag{1}$$

enthalten, so schreibt man

$$f(t) \sim \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \mathfrak{M}(f e_{-\nu_n})\, e_{\nu_n}(t), \tag{2}$$

sofern

$$\nu_n \neq \nu_m \quad \text{für} \quad n \neq m \; (= 0, \pm 1, \cdots) \tag{3}$$

* Vgl. H. Weyl, Math. Ann. **97**, 338—356, 1927, wo sich auch weitere Literatur findet.

gilt, was vorausgesetzt werden kann; man muß ja nur die Glieder, die zusammengezogen werden können, zusammenziehen und sodann die Frequenzen umnumerieren. Ist in (2) die Reihe rechter Hand gleichmäßig konvergent, so kann man freilich $=$ anstatt $\sim$ schreiben; doch kann die Reihe etwa für $t = 0$ divergieren. Wir können annehmen, daß in (1) mit $\nu_n$ auch $-\nu_n$ enthalten ist. Denn sonst könnte man $-\nu_n$ zu den bereits vorhandenen $\nu$ hinzufügen und sodann die ergänzte Folge umnumerieren. Es ist nämlich nicht vorausgesetzt, daß in (2) die angeschriebenen Amplituden von Null verschieden sind. Wir können auch voraussetzen, daß

$$\nu_n = -\nu_n \quad (n = 0,\ 1,\ 2\ \cdots) \tag{4}$$

gilt, weil (4) nur auf eine eventuelle Umnumerierung hinausgeht. Wir können ferner aus denselben Gründen ohne Einschränkung der Allgemeinheit annehmen, daß (1) einen Modul bildet, d. h. daß homogen-lineare ganze Transformationen mit ganzzahligen Koeffizienten aus (1) nicht hinausführen. Denn jede abzählbare Zahlenmenge hat offenbar eine abzählbare (und dabei auch eine kleinste) Obermenge, die ein Modul ist. Betrachten wir endlich außer $f$ auch weitere fastperiodische Funktionen (in endlicher oder abzählbar unendlicher Anzahl), so können und wollen wir — nach Hinzufügung von verschwindenden Amplituden — voraussetzen, daß alle diese Funktionen dieselbe „angeschriebene" Frequenzfolge (1) haben. Diese Verabredungen, die alle gleichzeitig beachtet werden sollen, laufen in der Heisenbergschen Terminologie nur darauf hinaus, daß eine Vergleichung der Vorgänge nur innerhalb „desselben" Atomsystems möglich ist.

Die Relation

$$g(t) \sim \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \mathfrak{M}(g\, e_{-\nu_n})\, e_{\nu_n}(t)$$

kann zu (2) formal addiert werden:

$$f(t) + g(t) \sim \sum_{n=-\infty}^{+\infty} [\mathfrak{M}(f\, e_{-\nu_n}) + \mathfrak{M}(g\, e_{-\nu_n})]\, e_{\nu_n}(t),$$

was mit Rücksicht auf die Linearität der Operation $\mathfrak{M}$ trivial ist. Sehr tief liegt hingegen der Bohrsche Satz, nach welchem Entsprechendes auch für die Multiplikation gilt. D. h. man hat

$$f(t)\, g(t) \sim \sum_{m=-\infty}^{+\infty} \mathfrak{M}(f\, g\, e_{-\nu_m})\, e_{\nu_m}(t),$$

wobei

$$\mathfrak{M}(f\, g\, e_{-\nu_{[illegible]}}) \quad [illegible] \quad \mathfrak{M}(g\, e_{\nu_n - \nu_m}) \tag{5}$$

ist. (5) folgt mit $h = g\,e_{-\nu_m}$ und wegen $e_{\nu_n} e_{-\nu_m} = e_{\nu_n - \nu_m}$ aus der Vollständigkeitsrelation

$$\mathfrak{M}(f h) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \mathfrak{M}(f e_{-\nu_n})\, \mathfrak{M}(h e_{\nu_n}),$$

welche wieder nur scheinbar allgemeiner ist als ihr zu $g = \bar{f}$ gehöriger „Parsevalscher" Spezialfall

$$\mathfrak{M}(|f|^2) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} |\mathfrak{M}(f e_{-\nu_n})|^2 \; (< +\infty).$$

Aus der letzten Gleichung folgt nach der Schwarzschen Ungleichung, daß auch die Reihe (5) absolut konvergiert. Querstrich bezeichnet Übergang zur konjugiert-komplexen Größe [vgl. (4)].

Es sei nun $f$ der Einfachheit halber reellwertig. Dann (und nur dann) ist bei jedem $x$

$$\mathfrak{M}(f e_{-x}) = \overline{\mathfrak{M}(f e_x)},$$

also, wegen (4), die unendliche Matrix

$$\Theta(f) = \| \mathfrak{M}(f e_{\nu_m - \nu_n}) \|,$$

wobei $m$ und $n$ von $-\infty$ ganzzahlig bis $+\infty$ laufen, vom Hermiteschen Typus. Man könnte diese Matrizen als Bohrmatrizen bezeichnen, trotzdem sie von Herrn Bohr ebensowenig betrachtet worden sind wie die sogenannten Laurentmatrizen (eigentlich Fouriermatrizen) von Laurent (bzw. von Fourier). Offenbar ist die Bohrmatrix von $f$ die zu $f$ in der Quantenkinematik zugeordnete Matrix.

Wir beweisen zunächst, daß die zur Bohrmatrix $\Theta(f)$ gehörige Hermitesche Form

$$\Phi(f) = \sum_{m=-\infty}^{+\infty} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \mathfrak{M}(f e_{\nu_m - \nu_n})\, x_m \bar{x}_n$$

im Hilbertschen Sinne beschränkt ist. Es sei nämlich $F \gtreqless 0$ ein fastperiodisches Polynom, dessen quadratischer Mittelwert gleich der Einheit ausfällt und das sonst beliebig ist. Man setze

$$x_n = \mathfrak{M}(F e_{-\nu_n}), \quad \text{also } \bar{x}_n = \mathfrak{M}(F e_{\nu_n}).$$

Dann ist

$$\sum_{n=-\infty}^{+\infty} \mathfrak{M}(f e_{\nu_n - \nu_m})\, x_n = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \mathfrak{M}(f e_{\nu_n - \nu_m})\, \mathfrak{M}(F e_{-\nu_n}) = \mathfrak{M}(F f e_{-\nu_m}).$$

also
$$\sum_{m=-\infty}^{+\infty}\left|\sum_{n=-\infty}^{+\infty}\mathfrak{M}(f e_{\nu_n-\nu_m})\,x_m\right|^2$$
$$=\sum_{m=-\infty}^{+\infty}|\mathfrak{M}(F f e_{-\nu_m})|^2=\mathfrak{M}(F^2 f^2)\leqq \mathfrak{N}(f^2)\,\mathfrak{M}(F^2)$$
$=(\mathfrak{N}(f))^2$. Nach bekannten Sätzen folgt daraus*, daß $\Phi$ beschränkt und unter der Nebenbedingung
$$\sum_{n=-\infty}^{+\infty} x_n\bar{x}_n=1,$$
die bei Sprachweisen wie Wertevorrat, obere Grenze usw. von $\Phi(f)$ immer vorausgesetzt wird, dem Betrage nach $\leqq \mathfrak{N}(f)$ ausfällt.

Wegen (3) ist
$$\Theta(1)=\|\delta_{ik}\|,$$
d. h. $\Phi(1)$ die Hermitesche Einheitsform und $\Phi(1)=1$ die vorher erwähnte komplexe Einheitskugelfläche. Es ist ferner bei konstanten $c$
$$\Theta(c_1 f+c_2 g)=c_1\Theta(f)+c_2\Theta(g),$$
und wegen (5)
$$\Theta(f)\,\Theta(g)=\Theta(fg),$$
also wegen $\Theta(fg)=\Theta(gf)$
$$\Theta(f)\,\Theta(g)=\Theta(g)\,\Theta(f),$$
unter der Multiplikation der $\Theta$ Matrizenmultiplikation verstanden. Setzt man voraus, daß die fastperiodische Funktion $g=f^{-1}$ gesetzt werden kann, d. h. daß $f$ definit ist, so folgt
$$\Theta(f)\Theta(f^{-1})=\Theta(f^{-1})\Theta(f)=\Theta(ff^{-1})=\Theta(1)=\|\delta_{ik}\|,$$
so daß dann durch die Bohrmatrix des reziproken Wertes $f^{-1}$ von $f$ die (nach dem Obigen beschränkte) reziproke Matrix der Bohrmatrix von $f$ dargestellt wird. Ist aber $f$ nicht definit, so hat die Bohrmatrix von $f$ überhaupt keine beschränkte reziproke Matrix. Denn hat eine beschränkte Hermitesche Matrix $S$ eine beschränkte Reziproke, so ist nach einem grundlegenden Satz** von Herrn Toeplitz (der auch umgekehrt werden kann) die zur Potenzmatrix $S^2$ gehörige Hermitesche (nicht negative, beschränkte) Form eine positive, d. h. von Null verschiedene untere Grenze [auf der Mannigfaltigkeit $\Phi(1)=1$]. Nun ist
$$S^2=SS=\Theta(f)\,\Theta(f)=\Theta(f^2),$$
und ich werde beweisen, daß der Wertevorrat von $\Phi(g)$ mit dem Wertevorrat von
$$g(t);\quad -\infty<t<+\infty$$

* Vgl. E. Hellinger und O. Toeplitz, Math. Ann. 69, 304, 1910.

** O. Toeplitz, Gött. Nachr. 1907, S. 101—109.

übereinstimmt. Das Toeplitzsche Kriterium verlangt also ($g = f^2$), daß $f^2$ definit sei. Dann ist aber, wie oben bemerkt wurde, bereits $f$ definit, q. e. d. — Unnötig ist zu betonen, daß diese grundsätzlich zwar vollständige Lösung des Reziprokenproblems praktisch unbrauchbar ist, solange keine rechnerischen Methoden vorliegen, aus $f$ nicht nur die Amplituden, sondern zugleich auch die Frequenzen von $f^{-1}$ zu bestimmen. Denn wir haben zu (1) die dort möglicherweise fehlenden Frequenzen von $f^{-1}$ hinzuzufügen, sonst gilt ja die Multiplikationsregel überhaupt nicht. — Es scheint mir, daß auch in der weitergehenden Matrizenmechanik derartige Umstände den ebenfalls diophantischen Hauptschwierigkeiten (nämlich den kleinen Divisoren) der Himmelsmechanik* entsprechen.

Ich beweise nun, daß der Wertevorrat der Form $\Phi(f)$ unter der Nebenbedingung $\Phi(1) = 1$ mit dem Wertevorrat der Funktion $f(t)$ [für $-\infty < t < +\infty$] übereinstimmt, unter Wertevorrat immer abgeschlossenen Wertevorrat verstanden. Den trivialen Fall, wo $f$ eine Konstante ist, können wir ausschließen. Wegen der oben bewiesenen Ungleichung $|\Phi(f)| \leqq \mathfrak{N}(f)$ ist

$$|\Phi(f) - \Phi(f_j)| = |\Phi(f \dot{-} f_j)| \leqq \mathfrak{N}(f - f_j).$$

Da ferner $f$ durch fastperiodische Polynome $f_j$ gleichmäßig approximiert werden kann, können wir ohne Einschränkung der Allgemeinheit annehmen, daß $f(t)$ keine Konstanzstrecke und im Endlichen keinen Häufungspunkt von Extrema besitzt, so daß $f(t)$ auf jedem Intervall

$$-T \leqq t \leqq T \, (< +\infty)$$

stückweise eindeutig invertiert werden kann. Die Zusammenhangverhältnisse der inversen Funktion $t = t(f)$ kann man dann nach der Art der Riemannschen Flächen an der Hand eines reellen Intervallgebildes gewiß veranschaulichen. Die direkte Behandlung einer beliebigen reellwertigen fastperiodischen Funktion würde freilich die Heranziehung des Hellingerschen Integralbegriffes oder von damit gleichwertigen Hilfsmitteln erfordern.

Es sei die Zahl $\mu$ derart, daß die Matrix $\Theta(1) - \mu\,\Theta(f)$ keine beschränkte Reziproke hat. Dann und nur dann gehört die Zahl $\mu^{-1}$ dem

* Vgl. H. Poincaré, Les méthodes nouvelles de la mécanique céleste II. S. 94 ff., 280, 1893; M. Born, Vorlesungen über Atommechanik I, S. 292, 1925. Die mondtheoretische Analogie tritt sehr weitgehend in Evidenz, wenn man dabei ebenfalls die Behandlung mit unendlich vielen Variablen zugrunde legt; vgl. insbesondere A. Wintner, Math. Ann. **96**, 284—312, 1926, sowie eine demnächst in der Math. ZS. erscheinende Arbeit über die Hill-Brownsche Mondtheorie.

Spektrum von $\Theta(f)$ an*. Resolvente von $\Theta(f)$ heißt die Reziproke von $\Theta(1) - \lambda\,\Theta(f)$, wobei $\lambda\ (\neq \mu)$ einen Parameter bezeichnet. Wegen $|f| \leqq \mathfrak{R}(f)$ ist $(1 - \lambda f)$ für hinreichend kleine Werte von $\lambda$ ($\gtrless 0$) gewiß definit, mithin $\frac{1}{1-\lambda f}$ fastperiodisch, also die Resolvente

$$\|R_{mn}(\lambda)\| = [\Theta(1) - \lambda\,\Theta(f)]^{-1} = \Theta^{-1}(1 - \lambda f)$$
$$= \Theta\left(\frac{1}{1-\lambda f}\right) = \left\| \mathfrak{M}\left(\frac{e_{\nu_m - \nu_n}}{1-\lambda f}\right)\right\|,$$

und daher gilt überhaupt außerhalb des Spektrums

$$R_{mn}(\lambda) = \mathfrak{M}\left(\frac{e_{\nu_m - \nu_n}}{1-\lambda f}\right), \tag{6}$$

da diese Ausdrücke wegen $f \gtrless 0$ und $|f| \leqq \mathfrak{R}(f)$ für nicht reelle $\lambda$ und im Punkte $\lambda = 0$ regulär sind. Andererseits ist nach der Hilbertschen Theorie

$$R_{mn}(\lambda) = \int\limits_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\,\sigma_{mn}(t^{-1})}{1 - \frac{\lambda}{t^{-1}}},$$

wobei $\sigma_{mn}(t^{-1})$ eine für $-\infty \leqq t^{-1} \leqq +\infty$ erklärte Funktion von beschränkter Schwankung bezeichnet, die an ihren sämtlichen Stetigkeitsstellen vollständig bestimmt ist, wenn man von einer additiven Konstante absieht. Das Spektrum ist dadurch charakterisiert, daß in der Umgebung eines außerhalb des Spektrums gelegenen Punktes die Spektralmatrix $\|\sigma_{mn}\|$ konstant, nämlich von $t$ unabhängig ist, und umgekehrt. Das Spektrum liegt also gewiß ganz im Endlichen. Nun führe man in (6) unter Zugrundelegung des Näherungswertes $\frac{1}{2T}\int\limits_{-T}^{T}$ von $\mathfrak{M}$ an Stelle von $f$ die Umkehrfunktion $t = t(f)$ als unabhängige Veränderliche ein, nehme sodann den Grenzübergang $T \to +\infty$ vor und beachte dabei die von Bohr präzisierte fastperiodische Wiederkehr von $f$, nämlich den Umstand, daß die „Verschiebungszahlen bei jedem $\varepsilon$ relativ dicht liegen". Man ersieht so ohne Schwierigkeit, daß die Gesamtheit derjenigen Punkte,

---

* Im nachstehenden muß die Spektrumstheorie der unendlichen Hermiteschen Matrizen zum Teil als bekannt vorausgesetzt werden. Der damit nicht vertraute Leser findet in meiner auf S. 151 zitierten Arbeit alles herauspräpariert, sowie auch die Literatur. Ich nenne hier Spektrum der Bequemlichkeit halber das, was dort als reziprokes Spektrum bezeichnet wurde.

in deren Umgebung die Spektralmatrix nicht konstant ist, mit dem Wertevorrat von $f^{-1}$ übereinstimmt. Das heißt, das Spektrum von $\Theta(f)$ ist mit dem Wertbereich von $f$ identisch, also zusammenhängend, mithin auch mit dem Wertevorrat von $\Phi(f)$ identisch, q. e. d.

Man schließt daraus z. B. die folgende Verallgemeinerung eines Carathéodory-Toeplitzschen Kriteriums: Die reellwertige fastperiodische Funktion ist dann und nur dann nirgends negativ, wenn die Diskriminante der endlichen Hermiteschen Form

$$\sum_{n=-N}^{N} \sum_{m=-N}^{N} \mathfrak{M}(f e_{\nu_m - \nu_n}) x_n \bar{x}_m; \quad N = 0, 1, 2, \ldots$$

bei keinem $N$ negativ ist usw.

Indem man aus (6) den Konvergenzradius der C. Neumannschen Reihen berechnet, folgt leicht die „Bernoullische" Grenzgleichung

$$\lim_{n=+\infty} \sqrt[n]{\mathfrak{M}(|f|^n)} = \mathfrak{N}(f). \tag{7}$$

Wie mich Herr Bohr freundlichst aufmerksam macht, wurde diese für unsere Zwecke grundlegende Verschärfung seines oben erwähnten Eindeutigkeitssatzes bereits von ihm selber, und zwar ohne jede Matrizentheorie bewiesen*. Es ist natürlich überflüssig, dabei die Reellwertigkeit von $f$ vorauszusetzen. Übrigens kann (7) weiter verschärft werden. Zunächst ist, wenn ein $\mathfrak{M}(|f|^n)$ verschwindet, dem ersten Mittelwertsatz zufolge auch jedes weitere $\mathfrak{M}(|f|^{n+r})$; $r = 1, 2, \ldots$, also, wegen (7), auch $\mathfrak{N}(f) = 0$. Wenn man daher den Fall $f \equiv 0$ ausschließt, so ist jedes $\mathfrak{M}(|f|^n) > 0$ und die Schwarzsche Ungleichheit

$$[\mathfrak{M}(|f|^n)]^2 = [\mathfrak{M}(|\sqrt{f}|^{n-1} |\sqrt{f}|^{n+1})]^2 \leqq \mathfrak{M}(|f|^{n-1}) \mathfrak{M}(|f|^{n+1})$$

besagt, daß der Quotient

$$\frac{\mathfrak{M}(|f|^{n+1})}{\mathfrak{M}(|f|^n)}$$

mit $n$ nicht abnimmt, also, wegen (7), der Grenze $\mathfrak{N}(f)$ zustrebt (es wurde dabei ein bekannter Grenzwertsatz benutzt, der darauf hinausläuft, daß bei einer reellen Zahlenfolge $\{c_n\}$ mit $c_n$ auch das arithmetische Mittel der $n$ ersten $c$ der Grenze $C$ zustrebt, wobei $C$ auch bestimmt unendlich sein darf; nachträglich ergibt sich freilich oben, daß $C$ endlich ist).

Wir müssen nun von den obigen verschiedene Vereinbarungen treffen. Zunächst lassen wir die Voraussetzung $f \gtrless 0$ fallen und nehmen an, daß in

$$f(t) \sim A + \sum_n a_n e_{A_n}(t); \quad a_n = \mathfrak{M}(f e_{-A_n}) \tag{8}$$

* Journ. London Math. Soc. $1_2$, 109—112, 1926.

die reellen $\Lambda$ von Null und voneinander, die $a_n$ von Null verschieden sind; die zur Frequenz Null gehörige Amplitude $A$ ist Null oder von Null verschieden. Es sei $\{M_n\}$ eine reelle Folge von Null und voneinander verschiedenen Zahlen, $\{b_n\}$ eine Permutation von $\{a_n\}$, so daß jedes $a_n$ mit genau einem $b_n$ identisch ist, und umgekehrt, endlich

$$g(t) \sim A + \sum_n b_n e_{M_n}(t); \quad b_n = \mathfrak{M}(f e_{-M_n}). \tag{8'}$$

Wir sagen dann, daß $f$ und $g$ amplitudenäquivalent sind und schreiben hierfür $f\,[=]\,g$. Wir sagen ferner, daß $f$ nichtentartet ist, wenn keine homogen-lineare Abhängigkeit* mit ganzzahligen Koeffizienten zwischen endlich vielen $\Lambda_n$ besteht (daraus und aus $f\,[=]\,g$ folgt noch nicht, daß $g$ ebenfalls nichtentartet ist). Ich behaupte nun, daß, wenn $f$ und $g$ nichtentartet und amplitudenäquivalent sind, die beiden Funktionen

$$|f(t) - f(0)|, \quad |g(t) - g(0)| \quad \text{für} \quad -\infty < t < +\infty$$

denselben Wertbereich haben. Insbesondere ist also der Wertevorrat von $f(t) - f(0)$ dem Betrage nach eine Invariante der Permutationsgruppe der Amplituden $a_n$. Doch geht der Satz darüber wesentlich hinaus, weil $\{M_n\}$ keine Permutation von $\{\Lambda_n\}$ zu sein braucht. Übrigens kann der Sachverhalt auf scheinbar mehr besagende Weisen ausgedrückt und auch die Prämisse sinngemäß verallgemeinert werden, doch wird die Möglichkeit für derartige Ergänzungen aus dem Beweise unmittelbar hervorgehen. Sind die $\Lambda$ voneinander nicht linear unabhängig, die $M$ ebenfalls, so bleiben die Sätze samt Beweis bestehen, wenn der Begriff der Amplitudenäquivalenz passend und übrigens auf eine vollständig bestimmte Art und Weise dadurch eingeschränkt wird, daß bei seiner Definition nur Permutationen zugelassen werden, die der Entartung entsprechenden Nebenbedingungen genügen; zur Charakterisierung der verbotenen Abbildungen ist eben die Betrachtung derjenigen Untergruppen der großen Abelschen Gruppe erforderlich, von welchen in der Einleitung die Rede war. Man denke nur an den einfachsten Fall, wo die $\Lambda_n$ nur aus dem Grunde entartet sind, weil mit $\Lambda_n$ auch $-\Lambda_n$ ein $\Lambda$ sein darf, wo also die Frequenzfolge nur uneigentlich, nicht aber physikalisch entartet ist, weil jede lineare Abhängigkeit mit ganzzahligen Koeffizienten sich aus binären schiefsymmetrischen Beziehungen komponieren läßt, so daß gewiß keine lineare Dependenz vorhanden ist, in welche nur Frequenzen von ver-

* Die Frequenzen dürfen sich im Endlichen häufen, sogar überall di[illegible] liegen. Liegen sie ganz im Endlichen, so ist $f$ dennoch eine ganze Funkt[illegible]



schiedenem Betrage eingehen. Es liegt auf der Hand, wie dabei die „passend" festgesetzte Amplitudenäquivalenz zu beschreiben ist: die „Lücken" müssen „ähnlich" sein und sind „ähnlich" zu belegen (die erste dieser beiden Bedingungen ist von selbst erfüllt, wenn $\{M_n\}$ eine Permutation von $\{A_n\}$ darstellt). — Der Fall reellwertiger Funktionen ist dabei nicht ausgeschlossen, sie dürfen zugleich ungerade sein; wegen der weiter unten zu beweisenden Relation $\mathfrak{N}(f) = \mathfrak{N}(g)$ haben sie dann offenbar (nicht nur dem Betrage nach) denselben Wertevorrat.

Es ist übrigens bei der Definition der Amplitudenäquivalenz die Annahme $\mathfrak{M}(f) = A = \mathfrak{M}(g)$ völlig überflüssig, sofern kein einziges $A_n$ (bzw. $M_n$) rational ausfällt, d. h. wenn die lineare Unabhängigkeit in dem Sinne verstanden wird, daß es keine homogen-lineare Relation mit von Null verschiedenen Gliedern (und nicht: Multiplikatoren) gibt. In diesem Falle sind $\mathfrak{N}(f)$ usw. frequenzinvariant bereits dann, wenn die zur Frequenz Null gehörige Amplitude (d. h. der zeitliche Mittelwert) nicht ausgezeichnet, sondern mit den übrigen Amplituden mitpermutiert wird usw. Entsprechendes gilt für den binär-schiefsymmetrischen Fall. — Es war dennoch empfehlenswert, das Vorhandensein einer rationalen, von Null verschiedenen Frequenz aus dem Begriff der linearen Unabhängigkeit nicht auszuschließen, und zwar deshalb, weil dann die Handhabung der ähnlich gelegenen und ähnlich zu belegenden Lücken bereits im nichtentarteten Falle in Evidenz tritt.

Da $\{b_n\}$ eine Permutation von $\{a_n\}$ ist, so können wir auf Kosten einer Umnumerierung der $M_n$ annehmen, daß $a_n = b_n$ ausfällt. Die trigonometrischen Reihen der positiv-ganzzahligen Potenzen $f^r$, $g^r$ werden aus (8), (8') mit Rücksicht auf die Vollständigkeitsrelation und auf den Eindeutigkeitssatz nach den gewöhnlichen Rechnungsregeln gebildet. Da die $A_n$ und auch die $M_n$ nichtentartet sind, leuchtet wegen $a_n = b_n$ unmittelbar ein, daß die Amplitudenfolge von $f^r$ (die zur Frequenz Null gehörige Amplitude mit eingeschlossen) gewiß nur eine Permutation der Amplitudenfolge von $g^r$, ferner, wegen $A = \mathfrak{M}(f) = \mathfrak{M}(g)$, auch $\mathfrak{M}(f^r) = \mathfrak{M}(g^r)$, also $f^r [=] g^r$ ist bei jedem $r$. Nun ist $\mathfrak{M}(|f|^{2r})$ wegen der Parsevalschen Relation die Quadratsumme der Beträge der Amplituden von $f^r$. Folglich ist $f^r [=] g^r$ hinreichend für $\mathfrak{M}(|f|^{2r}) = \mathfrak{M}(|g|^{2r})$, also, wegen (7), auch für $\mathfrak{N}(f) = \mathfrak{N}(g)$. Damit ist bewiesen, daß $|f|$ und $|g|$ dieselbe obere Grenze haben $(-\infty < t < +\infty)$.

Nun ist, wie Herr Bohr gezeigt hat, die Summe der Amplituden bei einer nichtentarteten Funktion gewiß unbedingt (also die trigono-

metrische Reihe gleichmäßig) konvergent*. Wegen $f(t)\,[=]\,g(t)$ folgt daraus $f(0) = g(0)$ und daher auch

$$f(t) - f(0)\ [=]\ g(t) - g(0),$$

wo beide Differenzen nichtentartet sind, also, wie soeben bewiesen wurde, dem Betrage nach dieselbe obere Grenze haben. Sie haben aber dem Betrage nach auch dieselbe untere Grenze, nämlich die Null, da sie für $t = 0$ verschwinden. Da sie außerdem stetig, also von zusammenhängendem Wertgebiet sind, so ist damit alles bewiesen.

Dieser Unabhängigkeitssatz besagt eine Frequenzinvarianz „im großen", d. h. nur in bezug auf den ganzen Definitionsbereich $-\infty < t < +\infty$. Es versteht sich von selbst, daß es sich „im kleinen" nur um eine Art der Frequenzkovarianz handeln und diese auf Grund der Spektralmatrix studiert werden kann, und umgekehrt. Es erhebt sich dabei die Frage zunächst nur nach der Kovarianz der Wahrscheinlichkeit a priori eines Teilgebiets im Wertbereich, d. h. nach der Kovarianz der durchschnittlichen Vielfachheit (relativen Häufigkeit), mit welcher ein Intervall im Spektrum bei der Umkehrung der Funktion $f(t)$ [auf $-T \leqq t \leqq T$] abgedeckt wird [$T \rightarrow +\infty$]; man möge hierzu das Toeplitzsche Trägheitsgesetz bzw. die eingangs zitierte Hellingersche Spektralregel vergleichen (eine — übrigens nicht immer ganz stichhaltig formulierte — Einkleidung dieser Ergebnisse ist dem Physiker als Born-v. Kármánsches Verteilungsgesetz der Eigenschwingungen aus der Gitterdynamik geläufig). — Neuzeitliche Untersuchungen über linear-säkulare Planetenstörungen haben gezeigt, daß unter gewissen Umständen asymptotisch bereits „im kleinen" Frequenzinvarianz stattfindet**. Eine allgemeine Untersuchung dieser wunderbaren Verhältnisse scheint jedoch noch tiefer gelegene diophantische Betrachtungen zu erfordern.

* Siehe insbesondere Math. ZS. **23**, 38—43, 1925.

** Siehe insbesondere H. Weyl, Math. Ann. **77**, 322—324, 1916. Den dortigen geometrischen Ungleichheitsbedingungen zwischen den Polygonseitenlängen entspricht oben auf leicht erkenntliche Weise der Übergang von $f(t)$ zu $f(t) - f(0)$.

# Diracs $\delta$-Funktion in der Theorie der linearen Integralgleichungen.

Von **M. J. O. Strutt** in Eindhoven, Holland.

(Eingegangen am 14. März 1928.)

Es wird darauf hingewiesen, daß der Begriff der $\delta$-Funktion („Zackenfunktion") in der Theorie der linearen Integralgleichungen mit Vorteil angewandt werden kann.

P. A. M. Dirac* hat für die Behandlung von Atomproblemen eine Funktion $\delta$ von zwei Argumentpunkten eingeführt, welche die nachstehenden Eigenschaften hat:

a) $\delta(x, \xi)$ verschwindet überall, außer für $x = \xi$, wo $\delta$ einmal unendlich wird;

b) diese Unendlichkeitsstelle ist aber derart normiert, daß gilt:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \delta(x, \xi) \cdot d\xi = 1;$$

c) Vermöge a) und b) ergibt jede Funktion mit $\delta$ multipliziert und integriert:

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(\xi) \cdot \delta(x, \xi) \cdot d\xi = f(x).$$

Diese letzte Eigenschaft kann, wie ich zeigen möchte, in der Theorie der linearen Integralgleichungen vorteilhaft verwendet werden.

Einfachheitshalber beschränke ich mich zunächst auf eine Dimension. Die Verallgemeinerung für mehrere Dimensionen liegt dann auf der Hand. Es sei eine Randaufgabe zweiter Ordnung vorgelegt, mit der Differentialgleichung

$$L[y] \equiv \frac{d}{dx}\left(p(x) \cdot \frac{dy}{dx}\right) - q(x) \cdot y = \varphi(x),$$

mit bekannten Randbedingungen an den Enden des Intervalls

$$a \leqq x \leqq b.$$

Zur Lösung dieser Randaufgabe konstruiere man sich eine Greensche Funktion ** mit den nachstehenden Eigenschaften:

* Proc. Roy. Soc. (A) **113**, 626, 1926.

** Z. B. Courant-Hilbert, Meth. d. math. Phys. I, S. 273.

a) $G(x, \xi)$ ist sowohl als Funktion von $x$ als von $\xi$ stetig im ganzen Intervall;

b) $G$ genügt überall der Differentialgleichung

$$L[G] = 0,$$

außer für $x = \xi$;

c) ihre Ableitung nach $x$ springt im Punkte $x = \xi$ mit dem Betrage

$$-\frac{1}{p(x)};$$

d) $G$ genügt den Randbedingungen.

Mit Hilfe dieser Funktion schreibt sich die Lösung unserer Randaufgabe

$$y(x) = -\int_a^b G(x, \xi) \cdot \varphi(\xi) \cdot d\xi.$$

Um dies zu zeigen, bemerke man, daß $y$ sicherlich den Randbedingungen genügt, weil $G$ dies in $x$ tut. Sodann wende man auf beide Glieder der letzten Gleichung den Operator

$$L \equiv \left[\frac{d}{dx}\left(p(x) \cdot \frac{d}{dx}\right) - q(x)\right]$$

an. Vermöge der Bedingung b) verschwindet der entstandene Integrand im rechten Gliede überall, außer für $x = \xi$. Wegen der Eigenschaft c) wird der Integrand für $x = \xi$ einmal unendlich, aber so, daß gilt:

$$-\int_a^b L[G(x, \xi)] \cdot \varphi(\xi) \cdot d\xi = \varphi(x).$$

Es ist klar, daß wir in der Funktion

$$-L\big(G(x, \xi)\big)$$

eine $\delta$-Funktion im Diracschen Sinne vor uns haben, die alle früher angeschriebenen Eigenschaften hat, mit dem einzigen unwesentlichen Unterschied, daß das Integrationsintervall endlich ist.

Ein Beispiel* einer Randaufgabe zweiter Ordnung mit unendlichem Intervall ist

$$\frac{d^2 y}{d x^2} + (1 - x^2) \cdot y + \lambda \cdot y = 0$$

und $y = 0$ für $x = -\infty$ und für $x = \infty$. Hierzu gehört die Greensche Funktion

$$G(x, \xi) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cdot e^{\frac{x^2 + \xi^2}{2}} \cdot \int_{-\infty}^{x} e^{-t^2} \cdot dt \cdot \int_{\xi}^{\infty} e^{-t^2} dt \quad \text{für} \quad x \leqq \xi$$

* Z. B. Courant-Hilbert, l. c. S. 295.

und

$$G(x,\xi) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cdot e^{\frac{x^2+\xi^2}{2}} \cdot \int\limits_{-\infty}^{\xi} e^{-t^2} \cdot dt \cdot \int\limits_{x}^{\infty} e^{-t^2} \cdot dt \quad \text{für} \quad x \geqq \xi.$$

Die Funktion *

$$F(x,\xi) \equiv -\frac{d^2 G}{d x^2} + (1 + x^2) \cdot G$$

bildet nun eine δ-Funktion im Intervall $-\infty \leqq x, \xi \leqq \infty$. Bei zwei- und mehrdimensionalen Problemen gilt die gleiche Überlegung. So ist z. B.

$$\varDelta G \equiv \left(\frac{\partial}{\partial x^2} + \frac{\partial}{\partial y^2} + \frac{\partial}{\partial z^2}\right) \cdot G(x, y, z, \xi, \eta, \zeta)$$

eine dreidimensionale δ-Funktion, sobald $G$ die Greensche Funktion des Randproblems

$$\varDelta u = \varphi(x, y, z)$$

mit gewissen Randbedingungen auf der Begrenzung eines endlichen oder unendlichen Gebietes ist. (Z. B. die Greensche Funktion des von Schrödinger behandelten Wasserstoffproblems.)

Der Vorteil des δ-Begriffs ist gelegen in der außerordentlich übersichtlichen Gestaltung von Beweisen und Definitionen, sobald man sich seiner bedient, wie wohl aus dem ersten obigen Beispiel hervorgeht.

Zum Schluß möchte ich erwähnen, daß die Konstruktion von δ-Tensoren (ein- und mehrdimensionalen) mit Hilfe von Greenschen Tensoren **, welche zu Differentialgleichungssystemen gehören, keine Schwierigkeiten bietet.

Eindhoven, Natuurkundig Laboratorium der N.V. Philips' Gloeilampenfabrieken, 12. März 1928.

---

* Courant-Hilbert, l. c., S. 295.

** Z. B. Courant-Hilbert, l. c., S. 316.

# Über Reflexionsversuche von Elektronen an Isolatoren und ihre Deutung durch die Theorie der Materiewellen.

Von **A. Wehnelt** in Berlin.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 8. März 1928.)

Es werden zwei Dissertationen nachträglich veröffentlicht, die ergeben haben, daß bei der Reflexion von Elektronen unterhalb von 1300 und oberhalb von 3000 Volt an Isolatoren ähnliche Erscheinungen auftreten, wie sie M. Baltruschat und H. Starke an metallischen Reflektoren gefunden haben. Es werden bei der Drehung um so mehr Sekundärelektronen vom Isolator ausgesandt, je größer der Einfallswinkel ist. Ist das Potential über 1300 Volt (bis 3000 Volt), so tritt bei einem gewissen Winkel ein starkes Absinken des Reflektorstromes ein, das mit wachsendem Potential immer bei größeren Einfallswinkeln stattfindet. Herr Klemperer hat für diesen neuen Effekt eine annehmbare Erklärung aus der Wellentheorie der Elektronen gegeben.

In einer in der Zeitschrift für Physik erschienenen Arbeit hat Herr Klemperer* den Versuch gemacht, einen von mir im Jahre 1922 aufgefundenen, aber zu damaliger Zeit mangels einer geeigneten Theorie nicht aufzuklärenden Effekt** theoretisch zu begründen. Diesen Effekt habe ich in einer Dissertation*** behandeln lassen, die damals nicht gedruckt zu werden brauchte und infolgedessen weiteren Kreisen nicht bekannt geworden ist. Ich will an dieser Stelle kurz über diesen, sowie damit zusammenhängende Erscheinungen berichten, soweit sie für die Theorie von Belang sind.

Ausgehend von einer Dissertation von G. Nickel****, die auf meine Veranlassung das von Lilienfeld gefundene $V^2$-Gesetz einer eingehenden Prüfung unterzieht und dabei feststellt, daß sich die Glaswände durch schief auffallende Elektronen positiv aufladen, kam ich auf den Gedanken, die Reflexion der Elektronen an Isolatoren (Gläsern und anderen Isolatoren) näher zu untersuchen, zumal da Reiger† gezeigt hat, daß an Isolatoren eben solcher Photoeffekt auftritt wie an Metallen. Gleich die ersten Versuche verliefen derart erfolgreich, daß ich sie als Thema einer Doktorarbeit stellte.

Versuchsanordnung. Zu den Versuchen diente ein Rohr ähnlich dem, das M. Baltruschat und H. Starke†† für die Reflexion der

* O. Klemperer, ZS. f. Phys. **47**, 417—421, 1928.
** A. Wehnelt, Erg. d. exakt. Naturw. IV. S. 92, 1925.
*** W. Schmidt, Diss. Berlin, 1923.
**** G. Nickel, Diss. Berlin, 1922.
† R. Reiger, Ann. d. Phys. **17**, 935, 1905; Habilitationsschrift, Erlangen, 1905.
†† M. Baltruschat und H. Starke, Phys. ZS. **23**, 403, 1922.

Elektronen an einem Metall benutzt haben. Die Inneneinrichtung ist mit der dazu gehörigen Schaltung in Fig. 1 schematisch wiedergegeben. Eine Glühkathode $K$ (zuerst eine Oxydkathode, dann später ein Wolframdraht) wird durch eine mehrzellige Akkumulatorenbatterie $B$ geheizt. Die Emission wird durch das Amperemeter $A$ gemessen und durch den Widerstand $W$ konstant gehalten. Die Kathode $K$ ist mit dem negativen Pol einer Hochspannungsbatterie $HB$ verbunden, deren positiver Pol geerdet ist. Die Spannung wird mit Hilfe des Jodcadmiumwiderstands $JW$ in beliebiger Höhe einreguliert und mit dem Voltmeter $HV$ gemessen. Die Anode $A$ besteht aus einem doppelten Diaphragma, dessen erste der Kathode nächste Öffnung 2 mm und dessen zweite 0,5 mm weit ist, und die durch ein Milliamperemeter mit der Erde verbunden ist. Die von $K$ ausgehenden Kathodenstrahlen gehen durch $A$ und treten in einen durch das Galvanometer $G_N$ zur Erde abgeleiteten Zylinder $N$. Dieser ist vollkommen geschlossen bis auf die Eintrittsöffnung der Kathodenstrahlen, die etwas größer ist, als das letzte Diaphragma in $A$. In dem Zylinder $N$ ist axial ein Halter aus Messing angebracht, der um die Zylinderachse meßbar gedreht werden kann und zwar senkrecht zum Kathodenstrahl. Diese Drehung geschah zuerst durch einen Schliff, später durch magnetische Beeinflussung von außen, um bessere Vakuumbedingungen zu erreichen. Auf dem Halter können die Isolatoren in Form von dünnen Deckglasplättchen befestigt werden, so daß ihre Vorderfläche genau in der Drehachse und parallel zu ihr liegt. Die Plättchen aus einem Isolator, wie z. B. verschiedene Glasarten, Quarz-, Glimmer-, Zellon- und Zinkspatplättchen, sind auf der Rückseite mit einer kreisförmigen, durch Kathodenzerstäubung hervorgerufenen Silberschicht bedeckt und werden mit einem dazwischengelegten Stanniolblättchen so in den Halter gesetzt, daß sie mit dem Messinghalter in leitender Verbindung stehen.

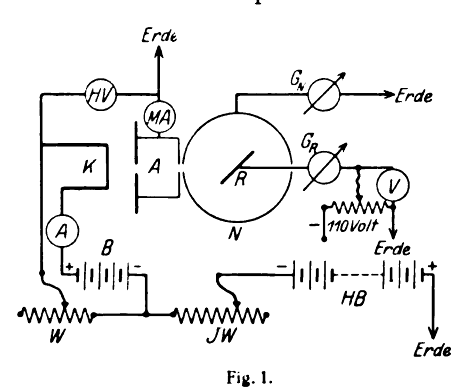


Fig. 1.

Diese ganze Vorrichtung, Halter mit Isolator, ist in der Fig. 1 als Reflektor $R$ bezeichnet und dient zur Ableitung der durch die Elektronen auf ihn fallenden Elektrizitätsmengen und ist zu diesem Zwecke durch das Galvanometer $G_R$ zur Erde abgeleitet. Der Druck im Rohr

wird durch eine Quecksilberdiffusionspumpe bis auf $10^{-4}$ mm Hg konstant gehalten.

Läßt man die Elektronen von $K$ ausgehen und beschleunigt sie durch das zwischen $K$ und $A$ angelegte Potential und stellt den Reflektor $R$ senkrecht zur Strahlrichtung, so erhält man sowohl in dem Galvanometer $G_R$ und $G_N$ Ströme, deren Summe während einer Messung immer konstant sein muß, da sie der gesamten Stromstärke, die die Kathodenstrahlen in den Zylinder $N$ einführen, entspricht. Die Elektronen treffen die Isolatoren, die sich auf dem Reflektor $R$ befinden, und erzeugen an ihnen reflektierte und sekundäre Strahlung, ähnlich wie es bereits M. Baltruschat und H. Starke an Metallen gefunden haben.

Durch die Emission von langsamen sekundären Strahlen wird in der Nähe des Reflektors eine negative Raumladung gebildet, die die Aussendung und Bewegung der Elektronen hindert, die aber durch ein geringes Gegenfeld (vgl. in der Fig. 1 die Potentiometerschaltung!) überwunden wird.

Fig. 2 gibt den Verlauf einer solchen Messung wieder. Ohne Gegenfeld am Reflektor hat der „positive" Strom die Richtung Erde → Reflektor, oder der „negative" Strom, d. h. die bewegten Elektronen, die Richtung Reflektor → Erde. Diese Stromrichtung will ich im folgenden als „negative" bezeichnen. Beträgt das negative Gegenfeld einige Volt Spannung, so geht der „negative" Strom in den „positiven" über, d. h. die Elektronen wandern in Richtung von Erde → Reflektor. Man ersieht daraus, daß bereits bei senkrechtem Auftreffen der Elektronen auf die Isolatorflächen aus ihnen mehr sekundäre Elektronen herausgeschlagen werden, als auf sie auffallen. Der Strom wird dann bei etwa 50 Volt gesättigt, so daß bei den folgenden Versuchen diese Spannung oder meist eine noch sicherheitshalber etwas höhere gewählt wurde.

Der Reflektorstrom als Funktion des Einfallswinkels der Elektronenstrahlen. Untersucht wird die Abhängigkeit des positiven Stromes von der Winkeldrehung des Reflektors bei verschieden hohen Geschwindigkeiten der Elektronen. Erhalten wurden die im folgenden aufgeführten Resultate.

Haben die Elektronen eine Geschwindigkeit von weniger als 1300 Volt, so ist das Verhalten eines Isolators nicht anders wie das eines Metalls, nur sind die Stromstärken natürlich bedeutend geringer. Fig. 3 stellt eine solche Messung dar. Als Abszissen sind die Winkelgrade von Null an aufgetragen, und zwar bei einer Drehung nach links die negativen und bei einer Drehung nach rechts die positiven Werte

(— 90° und + 90°). Im Punkte Null sind als Ordinaten die Stromstärken, die durch den Reflektor abfließen, aufgetragen. Die Stromkurven für die Isolatoren sind stets über Null, der Strom ist nach der hier benutzten Bezeichnung stets ein „positiver“, während bei Metallen zum Teil ein negativer Strom wenigstens bis zu gewissen Winkeldrehungen auftritt, wie er in der Fig. 3 punktiert gezeichnet ist.

Ein überraschendes Resultat ergibt sich aber, sobald man zu höheren Elektronengeschwindigkeiten über 1300 Volt übergeht. Dann verändern

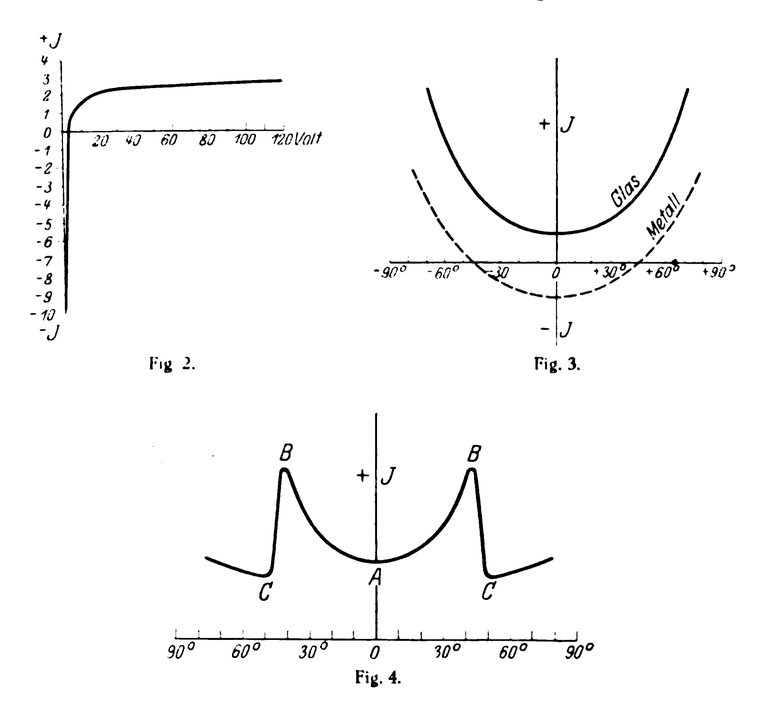



Fig. 2.

Fig. 3.

Fig. 4.

sich die Kurven plötzlich. Es tritt dann bei einem gewissen Betrag des Einfallswinkels ein plötzliches Absinken der Stromstärke (*BC* in der Fig. 4) ein bis auf den Betrag des Stroms bei 0° oder einen noch etwas darunter liegenden Wert. Fig. 4 gibt ein Bild hiervon. Die Kurven ändern sich mit zunehmendem Potential, derart, daß die Stellen des plötzlichen Abfalls immer weiter zu größeren Einfallswinkeln wandern, um bei sehr hohen Potentialen (über 3000 Volt) ganz zu verschwinden.

Die Dissertation des Herrn Schmidt bringt nun 19 Meßreihen an dünnen Deckglasplättchen (Dicke = 0,12 — 0,15 mm, Größe 18 × 18 mm). Außerdem bringt sie noch Messungen an Quarzdeckplättchen und an

Plättchen von dunkelgrünem Glase (unbekannter Herkunft), Glimmer, Zinkspat und Cellon. Alle diese Stoffe zeigen das gleiche Verhalten, d. h. es ergeben sich stets Kurven wie in Fig. 4 in annähernd dem gleichen Geschwindigkeitsbereich (vgl. Tabelle S. 170).

Überzieht man die Vorderseite der Glasplättchen mit einer Rußschicht, so zeigen solche Plättchen vollkommen das Verhalten der Metalle, d. h. die Kurven zeigen bei keinem Potential zwischen 1300 und 3000 Volt das plötzliche Absinken der Stromstärke. Nach einiger Zeit des Stromdurchganges werden aber die Rußschichten an der Auftreffstelle der Elektronen zerstört, und es treten dann wieder bei den gleichen Einfallswinkeln wie an unberußtem Glas die Stellen des plötzlichen Stromabsinkens auf.

Die nachfolgende Tabelle gibt eine Zusammenstellung der Versuchsergebnisse.

In der Tabelle sind in der 1. Spalte die am Voltmeter HV* gemessenen Potentiale $V_1$, in der 2. Spalte sind die Gegenpotentiale $V_2$ und in der 3. sind die wahren beschleunigenden Spannungen $V = V_1 - V_2$ eingetragen. In der 4. Spalte sind die Winkelbeträge $\alpha$ des plötzlichen Absinkens der Stromstärke, in der 5. Spalte sind die Stromstärken der Kathodenstrahlen verzeichnet. Auf die 6. Spalte komme ich noch zu sprechen; in der 7. Spalte sind die Wattzahlen der Kathodenstrahlen und in der 8. sind dann die untersuchten Materialien mit ihrer Dicke eingetragen.

Einfluß der Temperatur auf den Winkelbetrag des plötzlichen Absinkens des Stromes. Den Einfluß der Temperatur behandelt eine Dissertation, die Herr Beyschlag** auf meine Veranlassung ausführte. Zu seinen Versuchen benutzt er Röhren ohne Kittstellen, soweit sie in unmittelbarer Nähe der heißen Kathode liegen. Er erzielt damit stets ein gutes Klebevakuum, besser als $10^{-5}$ mm Hg. Dann benutzt er zur Strommessung der durch den Reflektor abfließenden Ströme einen sehr großen Widerstand, an dem er ein Einfadenelektrometer zur Messung der Spannungsdifferenz anschaltet. Das Elektrometer hat den Vorteil der zeitlich fast trägheitslosen Einstellung. Die Kurven nimmt er photographisch auf, indem er die Drehung des Reflektors durch eine geeignete Vorrichtung mit der Verschiebung der

* Vgl. Fig. 1.
** B. Beyschlag, Dissertation Berlin 1926.

| Nummer des Versuches | Potentialdifferenz zwischen $K$ u. $A$ $V_1$ | Gegenpotential des Reflektors $V_2$ | Wahre beschleunigende Spannung $V = V_1 - V_2$ | $\alpha$-Winkel, wo der Strom abfällt | $J$ in mA | $P$ | Watt | Isolator |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 1550 | — 110 | 1440 | 25 | 1,1 | 1183 | 1,58 | Deckglasplättchen, 18×18 mm groß und 0,12 bis 0,15 mm dick, verschiedener Herkunft (meist von Leitz, Wetzlar, und von Zeiss, Jena) |
| 2 | 1850 | — 61 | 1789 | 33 | 1,1 | **1260** | **1,97** | |
| 3 | 2000 | — 120 | 1880 | 40 | 4 | 1103 | 7,52 | |
| 4 | 2000 | — 110 | 1890 | 38 | 1,1 | 1174 | 2,08 | |
| 5 | 2000 | — 110 | 1890 | 34 | 6 | 1299 | 11,34 | |
| 6 | 2000 | — 110 | 1890 | 32 | 6 | 1360 | 11,34 | |
| 7 | 2000 | — 110 | 1890 | 25 | 6 | **1548** | **11,34** | |
| 8 | 2500 | — 125 | 2375 | 41 | 2,1 | 1558 | 5,00 | |
| 9 | 2500 | — 83 | 2417 | 39 | 1,1 | **1460** | **2,66** | |
| 10 | 2950 | — 110 | 2840 | 50 | 1,1 | 1174 | 3,12 | |
| 11 | 2950 | — 110 | 2840 | 48 | 1,1 | 1272 | 3,12 | |
| 12 | 2980 | — 110 | 2870 | 42,5 | 0,86 | **1560** | **2,47** | |
| 13 | 3000 | — 125 | 2875 | 43 | 2,1 | 1538 | 6,04 | |
| 14 | 3000 | — 120 | 2880 | 52 | 4,5 | 1092 | 13,00 | |
| 15 | 3000 | — 110 | 2890 | 48 | 1,1 | 1294 | 3,18 | |
| 16 | 3000 | — 110 | 2890 | 52 | 6 | 1096 | 17,4 | |
| 17 | 3000 | — 100 | 2900 | 43 | 0,8 | **1551** | **2,82** | |
| 18 | 3100 | — 110 | 2990 | 49 | 2 | 1287 | 6,00 | |
| 19 | 3000 | 0 | 3000 | 52 | 3 | **1264** | **9,00** | |
| 1 | 2000 | — 110 | 1890 | 33 | 6 | 1330 | 11,4 | Grünes Glas unbekannter Herkunft, 0,47 mm dick, 18×18 mm groß |
| 2 | 3000 | — 110 | 2890 | 43 | 6 | 1546 | 17,4 | |
| 1 | 2000 | — 110 | 1890 | 22 | 6 | 1625 | 11,4 | Quarzplättchen, 0,45 mm dick, 18×18 mm groß |
| 2 | 3000 | — 110 | 2890 | 40 | 6 | 1696 | 17,4 | |
| 1 | 2000 | — 110 | 1890 | 37 | 6 | 1206 | 11,4 | Glimmer, 0,3 mm dick |
| 2 | 3000 | — 110 | 2890 | 48 | 3 | 1293 | 8,7 | |
| 1 | 2000 | — 110 | 1890 | 40 | 6 | 1110 | 11,4 | Cellon, 0,2 mm dick |
| 1 | 2000 | — 110 | 1890 | 33 | 6 | 1330 | 11,4 | Zinkspat |

photographischen Platte direkt koppelt, auf die ein Schattenbild des Fadens projiziert wird.

Diese Aufnahmen können innerhalb einer Sekunde gemacht werden, was aus dem Grunde geschieht, da die vorherigen Messungen von Schmidt ergaben, daß die bei größerer Energie der Kathodenstrahlen aufgenommenen Kurven meist einen größeren Winkelbetrag des plötzlichen Absinkens der Stromstärke zeigen.

Ist der Reflektor vor dem Versuch auf Zimmertemperatur, so erhält man Kurven, die in der Fig. 5a mit „kalt“ bezeichnet sind. Die Dauer, während der die Elektronenemission eingeschaltet war, betrug nur die 2 Sek. während der Messung. In der Fig. 5 bedeuten die Abszissen wie vorher die Winkeldrehungen und die Ordinaten wieder die Strom-

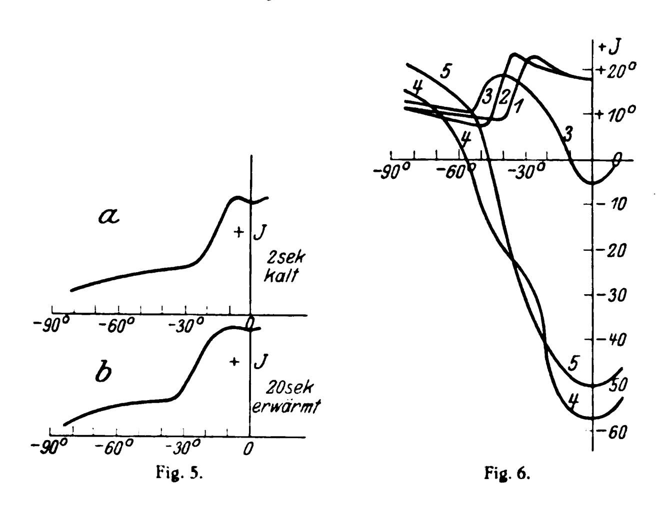



Fig. 5. Fig. 6.

stärken, die vom Reflektor abfließen. Die negative Vorspannung am Reflektor beträgt — 100 Volt. Läßt er den Strom hingegen ungefähr 20 Sek. fließen, bevor er die Messung macht, so kann man annehmen, daß sich der Reflektor durch das Bombardement der Kathodenstrahlen weit über Zimmertemperatur bis auf eine konstante Temperatur erwärmt hat. Dann macht er wieder eine Aufnahme von 2 Sek. Dauer, die in der Fig. 5 mit *b* bezeichnet ist. Diese Aufnahme zeigt, daß mit zunehmender Erwärmung eine Verschiebung des plötzlichen Stromabsinkens nach größeren Einfallswinkeln erfolgt.

Hieraus ergibt sich die Notwendigkeit, die Abhängigkeit des Winkelbetrages des plötzlichen Absinkens der Stromstärke von der Temperatur eingehender zu verfolgen. Zu diesem Zwecke bringt er zwischen Isolator

und metallischer Ableitung eine zwischen zwei sehr dünnen Glimmerblättchen liegende Heizfolie an, die mit zwei Zuleitungen versehen ist und elektrisch geheizt werden kann. Die Temperatur des Glasplättchens ermittelt er vor dem Versuch durch ein Thermoelement unter den gleichen Druckverhältnissen und setzt die Temperatur des Isolators in Beziehung zur Heizstromstärke, die er mit einem Amperemeter mißt.

Fig. 6 gibt die mit dieser Vorrichtung erhaltenen Resultate. Die Kurven 1 bis 5 sind bei folgenden Temperaturen des Isolators aufgenommen: Kurve 1 ist bei Zimmertemperatur, also 20° C, 2 bei 70° C, 3 bei 90° C, 4 bei 135° C und schließlich 5 bei 155° C aufgenommen.

Man erkennt aus der Figur, daß mit zunehmender Erwärmung des Isolators sich der Winkelbetrag des plötzlichen Absinkens der Stromstärke in den Kurven 1 bis 3, also von Zimmertemperatur an bis zu 90° C, immer mehr zu größeren Einfallswinkeln verschiebt. Die Kurve 4 zeigt den Abfall nicht mehr, sondern nur noch einen Wendepunkt, während Kurve 5 überhaupt sich gänzlich wie die mit einem Metall erhaltenen Kurven verhält.

Er bestimmt dann noch die Kurven bei abnehmender Temperatur. Er benutzt dazu ein unten geschlossenes Kupferrohr als Achse seines Reflektors. Am unteren Ende ist es einseitig flach gehämmert, so daß die darauf befestigten Glasplättchen mit ihrer Oberfläche in der Drehachse zu liegen kommen. Er füllt dann das Kupferrohr der Reihe nach mit Wasser von Zimmertemperatur, also von + 20° C, mit einer Kältemischung von — 20° C, mit einer Kohlensäure-Äthermischung von — 80° C und schließlich mit flüssiger Luft von — 180° C.

Fig. 7 zeigt deutlich, daß mit abnehmender Temperatur die Winkelbeträge des plötzlichen Stromabsinkens sich immer mehr zu kleineren Winkeln verschieben. Die Messung hat also unzweifelhaft ergeben, daß sich trotz gleicher Kathodenstrahlenenergie die Einfallswinkel mit der Temperatur stark ändern.

Hieraus erklären sich auch die Abweichungen bei den einzelnen Versuchen von Schmidt. Die Energie der einfallenden Elektronenstrahlen liegt zwischen 1 und 13 Watt sec. Ein dieser proportionaler Betrag gelangt durch das Diaphragma auf den Reflektor. Außerdem sind die ersten Kurven in Unkenntnis der Temperaturabhängigkeit verschieden langsam aufgenommen worden, was stets einer mehr oder weniger starken Erwärmung des Isolators entspricht.

Deutung der Versuchsergebnisse. Wie bereits im Anfang bemerkt, stand uns damals keine Erklärung dieses seltsamen Phänomens

zur Verfügung. Herrn Klemperer ist es nunmehr gelungen, dafür eine annehmbare Erklärung zu geben.

Nach der Wellenmechanik entsprechen die freien Elektronen mit der Körpergeschwindigkeit $v_k$ den ebenen de Brogliewellen mit der Phasengeschwindigkeit $v_p$, wo $v_k \cdot v_p = c^2$ gleich der Lichtgeschwindigkeit ist. Beim Übergang vom Vakuum in den Isolator erleiden die Elektronen eine Abbremsung, und infolgedessen muß die Phasengeschwindigkeit einen plötzlichen Geschwindigkeitszuwachs erhalten. Dies entspricht aber einem Brechungsexponenten $n < 1$. Deshalb muß es für die Elektronen einen Grenzwinkel $\alpha$ der totalen Reflexion geben, für den $n = \sin \alpha$ ist.

Er nimmt nun an, daß die Abbremsung der Elektronen durch ein inneres Gegenpotential bewirkt wird, und da sich die Geschwindigkeiten der Elektronen wie die Wurzeln aus den Potentialen verhalten, kommt er zu dem Schluß, daß

$$n = \sin \alpha = \sqrt{\frac{V - P}{V}},$$

wo $V$ das beschleunigende Potential und $P$ das Gegenpotential bedeutet. Aus dieser Gleichung folgt, daß

$$\cos^2 \alpha = \frac{P}{V}.$$



Fig. 7.

Da nun $P$ konstant sein soll, so prüft er dies durch Einsetzen der Werte von Schmidt für $\alpha$ und $V$ in die Gleichung und findet tatsächlich eine in Anbetracht der rohen Messungen gute Übereinstimmung der $P$-Werte.

Ich habe nun alle Werte von Schmidt berechnet und sie in der Tabelle (S. 170) in der 7. Spalte vermerkt. Man sieht daraus, daß die Werte von $P$ zwischen 1100 und 1500 Volt liegen.

Wie im Abschnitt über den Einfluß der Temperatur auf die totalen Reflexionswinkel $\alpha$ hervorgeht, könnte man dies auch so auffassen, daß der Brechungsexponent sich mit wachsender Temperatur mehr und mehr der 1 nähert, was mit bekannten optischen Erscheinungen übereinstimmen würde.

Aus alledem schließe ich, daß die Klempererscheche Theorie für die Brechung der Elektronen in Isolatoren einen hohen Grad der Wahrscheinlichkeit besitzt.

Berlin, Physikalisches Institut der Universität, 7. März 1928.

# Zur Theorie der Absorption und Dispersion in den Röntgenspektren.

Von **R. de L. Kronig** und **H. A. Kramers** in Utrecht.

(Eingegangen am 10. März 1928.)

Es wird eine Erklärung dafür gegeben, daß die Gesamtstärke der Oszillatoren, die den kontinuierlichen Absorptionsbanden im Röntgengebiet zugeordnet werden müssen, um die beobachtete Absorption und Dispersion zu liefern, im allgemeinen verschieden ist von der Zahl der Elektronen in der Schale, der die betreffende Absorptionsbande zugehört. Im Falle der $K$-Bande versteht man insbesondere, warum sie kleiner als Zwei ausfällt.

Nach der von dem einen von uns aufgestellten Dispersionstheorie* reagiert ein atomares System im stationären Zustand $r$ auf eine einfallende Lichtwelle, was die Absorption und Dispersion anbelangt, so wie ein System von harmonischen Oszillatoren nach der klassischen Theorie, deren Frequenzen mit den Absorptions- und Emissionsfrequenzen $\nu(r\,r')$ des Systems vom Zustande $r$ nach anderen Zuständen $r'$ übereinstimmen, und die sich verhalten, als wäre das Verhältnis des Quadrats ihrer Ladung zu ihrer Masse $f(r\,r')\,\frac{e^2}{m}$, wobei $f(r\,r')$, die „Stärke" des Oszillators, gegeben ist durch

$$f(r\,r') = -\frac{2\pi^2 m}{3\,h\,e^2}\,\nu(r\,r')\left[|P_x(r\,r')|^2 + |P_y(r\,r')|^2 + |P_z(r\,r')|^2\right]. \quad (1)$$

Hierin sind $e$ und $m$ Ladung und Masse des Elektrons, $h$ die Plancksche Konstante, $P_x(r\,r')$, $P_y(r\,r')$, $P_z(r\,r')$ die dem Übergang $r - r'$ entsprechenden Amplituden des elektrischen Moments, und es ist vorausgesetzt, daß das System nicht entartet sei. Wie man aus Gleichung (1) ersieht, ist die Stärke eines Oszillators positiv oder negativ, je nachdem er zu einer Absorptions- oder Emissionslinie gehört. Bilden die Zustände $r'$ eine kontinuierliche Menge, so ist jedem Punkt dieser Menge eine Oszillatorendichte zuzuteilen**. Für die Gesamtstärke aller

* H. A. Kramers, Nature **113**, 673; **114**, 310, 1924; H. A. Kramers und W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **31**, 681, 1925; siehe auch R. Ladenburg, ebenda **4**, 451, 1921; R. Ladenburg und F. Reiche, Naturw. **11**, 584, 1923.

** H. A. Kramers, Verh. des Volta-Kongr. zu Como, 1927; R. de L. Kronig, Journ. Opt. Soc. Amer. **12**, 554, 1926; H. Kallmann und H. Mark, Naturw. **14**, 648, 1926; Ann. d. Phys. **82**, 585, 1927.

zu einem Zustand $r$ gehörigen Oszillatoren ist von Kuhn* sowie von Thomas** die Beziehung

$$\sum_{r'} f(r\, r') = Z \tag{2}$$

aufgestellt worden, wo $Z$ die Gesamtzahl der Elektronen im Atom bezeichnet.

Die Dispersionsformel sowohl als die Gleichung (2), die ursprünglich mittels korrespondenzmäßiger Betrachtungen erhalten wurden, ergeben sich auch auf Grund der Quantenmechanik***. Für den Fall eines Atoms mit nur einem Elektron hat Sugiura**** die $f$-Werte für die von den Zuständen niedriger Hauptquantenzahl $n$ ausgehenden Übergänge berechnet und ihre numerischen Werte zusammengestellt. Wir geben in Tabelle 1 die von ihm für die Linien der Lymanserie und das sich daran anschließende kontinuierliche Spektrum gefundenen Werte $f(1, n)$ für späteren Gebrauch wieder. Das Integral stellt die Gesamtstärke der dem kontinuierlichen Spektrum zugeordneten Oszillatoren dar.

Tabelle 1.

| $n$ | $f(1\, n)$ |
|---|---|
| 2 | 0,4162 |
| 3 | 0,0791 |
| 4 | 0,0290 |
| 5 | 0,0139 |
| 6 | 0,0078 |
| 7 | 0,0048 |
| 8 | 0,0032 |
| 9 | 0,0022 |
| $\sum_{10}^{\infty} f(1\, n)$ | 0,0079 |
| $\sum_{2}^{\infty} f(1\, n)$ | 0,5641 |
| $\int_0^{\infty} d f$ | 0,437 |
| | 1,001 |

* W. Kuhn, ZS. f. Phys. **33**, 408, 1925.

** W. Thomas, Naturw. **13**, 627, 1925; F. Reiche und W. Thomas, ZS. f. Phys. **34**, 510, 1925.

*** M. Born, W. Heisenberg und P. Jordan, ZS. f. Phys. **35**, 557, 1926; O. Klein, ebenda **41**, 407, 1927; P. Dirac, Proc. Roy. Soc. (A) **114**, 710, 1927.

**** Y. Sugiura, Journ. de phys. **8**, 113, 1927.

Zur experimentellen Bestätigung von Gleichung (2) bieten sich zwei Methoden. Erstens kann man die $f$-Werte der Oszillatoren aus der Absorption bestimmen; doch ist auf diese Weise die Prüfung der Gleichung (2) im allgemeinen praktisch nicht durchführbar, da man die Absorption in gewissen Spektralgebieten nicht messen kann. Zweitens besagt Gleichung (2), daß die Dispersion der Atome für eine einfallende Frequenz, die groß gegen die Frequenzen der anwesenden Oszillatoren ist, dieselbe wird, als verhielten sich die vorhandenen Elektronen klassisch wie freie Elektronen. Die Versuche über Brechung und Totalreflexion von Röntgenstrahlen* stehen völlig im Einklang mit dieser Behauptung.

Da bei den mit überwiegender Wahrscheinlichkeit von einem stationären Zustand ausgehenden Absorptions- und Emissionsprozessen nur ein Elektron seine Quantenzahlen ändert, möchte man zunächst erwarten, daß eine zu der für das Gesamtsystem gültigen Gleichung (2) analoge Beziehung für die einzelnen Gruppen von Elektronen im Atom angenähert gelten wird, namentlich dann, wenn für die betreffenden Elektronen die Wechselwirkung klein gegen die vom Kern herrührenden Kräfte ist. So könnte man denken, daß die Gesamtstärke der Oszillatoren, die Absorptionsprozessen entsprechen, bei denen nur die $K$-Elektronen ihre Quantenzahl ändern, d. h. die der $K$-Absorptionsbande zugeordnet sind, Zwei sein würde. Sowohl aus der Absorption** als auch aus der Dispersion*** findet man jedoch Werte, die wesentlich kleiner als Zwei sind.

Wir wollen nun zeigen, daß dies theoretisch durchaus verständlich ist. Zu dem Zwecke behandeln wir zunächst ein System, das aus einem Elektron mit einem Freiheitsgrade in einem Kraftfelde besteht****. Das

---

* Methoden zur Bestimmung des Brechungsindex sind vor allem von M. Siegbahn, B. Davis, A. H. Compton und ihren Schülern entwickelt worden. Wir nennen hier nur die ältesten Arbeiten: W. Stenström, Diss. Lund 1918; B. Davis und H. M. Terrill, Proc. Nat. Acad. Amer. **8**, 357, 1922; C. C. Hatley, Phys. Rev. **24**, 486, 1924; R. v. Nardroff, ebenda **24**, 143, 1924 (Abweichungen vom Braggschen Gesetz); M. Siegbahn, Journ. de phys. **6**, 228, 1925; C. M. Slack, Phys. Rev. **27**, 691, 1926 (Brechung durch Prismen); A. H. Compton, Phil. Mag. **45**, 1121, 1923 (Totalreflexion).

** R. de L. Kronig, Journ. Opt. Soc. Amer. **12**, 554, 1926; R. A. Houston, Phil. Mag. **2**, 512, 1926. Nimmt man das $\lambda^3$-Gesetz für den Absorptionskoeffizienten im Röntgengebiet als genau gültig an, so gibt der Wert dieses Koeffizienten an der $K$-Absorptionskante etwa Eins für die Gesamtstärke der zur $K$-Bande gehörigen Oszillatoren. Durch graphische Integration der Absorptionskurven hat Herr Sidenius in Kopenhagen folgende Werte erhalten: Cu 1,71, Mo 1,47, Ag 1,53.

*** J. A. Prins, ZS. f. Phys. **47**, 479, 1928. Für die Erlaubnis, seine Arbeit vor dem Erscheinen kennenzulernen, möchten wir Herrn Prins an dieser Stelle danken.

**** Vgl. W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **38**, 411, 1926.

Elektron habe die rechtwinklige Koordinate $x_1$, und das Kraftfeld sei von solcher Art, daß nur diskrete stationäre Zustände 0, 1, 2 ... mit den normierten Eigenfunktionen $\varphi_0(x_1)$, $\varphi_1(x_1)$, $\varphi_2(x_1)$, ... auftreten. Die Oszillatorenstärke eines Überganges $r - r'$ ist nach Gleichung (1) bestimmt durch

$$\frac{1}{2} P_x(r\,r') = e \int x_1\, \varphi_r(x_1)\, \varphi_{r'}^*(x_1)\, d\,x_1, \tag{3}$$

wobei der Stern Bildung der konjugiert komplexen Größe bedeutet.

Wird nun ein zweites Elektron von gleicher Beschaffenheit wie das erste in das Kraftfeld eingeführt, so sind im Grenzfall verschwindender Koppelung zwischen den Elektronen die normierten Eigenfunktionen, die der Anwesenheit eines Elektrons im Zustand $r$ und eines im Zustand $s$ entsprechen, nach Heisenberg (l. c.)

$$\psi_{rs}(x_1\, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_r(x_1)\, \varphi_s(x_2) - \varphi_s(x_1)\, \varphi_r(x_2)],$$

d. h. antisymmetrisch in den Teilchen. Es gibt dabei im Einklang mit dem Pauliverbot keine antisymmetrische Eigenfunktion, die der Anwesenheit beider Teilchen in demselben Zustand entspricht; d. h. $r \neq s$. Fragt man nach den Größen

$$\frac{1}{2} P_x(r\,s, r'\,s') = e \int (x_1 + x_2)\, \psi_{rs}(x_1\, x_2)\, \psi_{r's'}^*(x_1\, x_2)\, d\,x_1\, d\,x_2,$$

die jetzt die $f$-Werte bestimmen, so sieht man, daß sie verschwinden, wenn sowohl $r'$ von $r$ als auch $s'$ von $s$ verschieden ist; d. h. es kommen unter dem Einfluß von Strahlung keine Übergänge vor, bei denen beide Elektronen springen. Betrachten wir nun die Übergänge, bei denen $s' = s$ ist, während, wie oben erwähnt, $r \neq s$, $r' \neq s'$ sein muß, so findet man

$$P_x(r\,s, r'\,s) = P_x(r\,r'),$$

wo $P_x(r\,r')$ die in Gleichung (3) vorkommende Größe ist. Da auch die Frequenz dieselbe ist wie für den Übergang $r - r'$ im Einelektronensystem, so sieht man, daß die $f$-Werte für die Übergänge, bei denen ein Elektron seine Quantenzahl wechselt, während das andere die seine beibehält, dieselben sind, als wäre das zweite Elektron gar nicht vorhanden. Letzteres bewirkt nur, daß das erste Elektron nicht auf das schon besetzte Niveau übergehen kann. Es fällt also der betreffende Oszillator des ersten Elektrons weg. Daß trotzdem die Gültigkeit der Relation (2) bewahrt bleibt, beruht darauf, daß auch für das zweite Elektron ein Übergang und also auch ein Oszillator wegfällt, nämlich der Übergang nach dem

vom ersten Elektron besetzten Niveau; und zwar ist der $f$-Wert dieses Oszillators gerade derselbe wie der des vorher erwähnten, aber mit umgekehrtem Vorzeichen; denn wenn der eine Übergang einen Absorptionsprozeß darstellt, bedeutet der andere einen Emissionsprozeß.

Ganz analoge Betrachtungen gelten auch bei Anwesenheit von mehr als zwei Elektronen und im Falle von mehreren Freiheitsgraden für jedes Elektron. Solange die Koppelung der Elektronen gegen die sonstigen vorhandenen Kräfte sehr klein ist, bewirkt das Pauliverbot einfach ein Wegfallen der Oszillatoren der einzelnen Elektronen, die Übergängen nach schon besetzten Zuständen entsprechen, und zwar in Paaren von positiven und negativen Oszillatoren gleicher Frequenz und Stärke, während die übrigen Oszillatoren unbeeinflußt bleiben.

Bei einem Atom nicht zu niedriger Atomnummer bedeutet dies z. B. für die $K$-Elektronen: Es bleiben nur die Oszillatoren, die Übergängen nach diskreten Zuständen hoher Quantenzahl und nach dem kontinuierlichen Gebiet zugehören, übrig. Erstere haben, wie aus Tabelle 1 ersichtlich, eine sehr kleine Stärke, letztere dagegen liefern pro Elektron eine Stärke von 0,43, zusammen also 0,86 für die beiden $K$-Elektronen.

In dieser Rechnung ist die Koppelung zwischen den Elektronen als verschwindend klein angenommen worden, was eine grobe Näherung bedeutet. Um der Koppelung Rechnung zu tragen, ist es am einfachsten, sie durch ein passendes Zentralfeld im Atom zu beschreiben* und die $f$-Werte für ein Elektron in diesem zu berechnen. Ohne eine solche Rechnung hier im einzelnen durchzuführen, können wir doch einsehen, in welcher Richtung die Abschirmung die $f$-Werte beeinflussen wird. Für ein Elektron mit der Hauptquantenzahl 1 ist die Abschirmung klein. Die effektive Kernladung weicht nur wenig von der wirklichen Kernladung $Z$ ab, und die Eigenfunktion kann ohne großen Fehler gleich der in dem Coulombschen Felde eines $Z$-fach geladenen Kernes gesetzt werden. Für ein Elektron mit der Hauptquantenzahl 2 ist die Abschirmung schon wesentlicher. Die Abschirmungszahl, welche für die Energieniveaus maßgebend ist, beträgt etwa 15 bis 20 Einheiten, und die Eigenfunktionen werden angenähert den in dem Coulombschen Felde eines $Z(1-\delta)$fach geladenen Kernes auftretenden gleichzusetzen sein. Voraussichtlich wird $\delta$ etwas kleiner ausfallen als der soeben erwähnten

* E. Fues, ZS. f. Phys. **11**, 364; **12**, 1, 1922; **13**, 211, 1923; **21**, 265, 1924; D. R. Hartree, Proc. Camb. Phil. Soc. **21**, 265, 1923; Y. Sugiura, Phil. Mag. **4**, 495, 1927.



Abschirmung entspricht, weil sie teilweise von den äußeren Elektronen herrührt. Rechnet man mit Hilfe dieser Eigenfunktionen das Verhältnis $x$ der $f$-Werte für die erste Linie der Lymanserie mit und ohne Abschirmung aus, indem man auch die durch die Abschirmung bedingten Frequenzänderungen berücksichtigt, so erhält man dafür

$$x = \frac{(1-\delta)^5 (1 + \frac{2}{3}\delta - \frac{1}{3}\delta^2)}{(1 - \frac{1}{3}\delta)^{10}} = 1 - \delta + \cdots$$

Es wird also der $f$-Wert dieser Linie durch die Abschirmung vermindert. Da dasselbe in noch höherem Maße für die folgenden Linien der Lymanserie gilt, muß der $f$-Wert des kontinuierlichen Spektrums entsprechend zunehmen. Um die in einer früheren Fußnote erwähnte Oszillatorenstärke der $K$-Absorptionsbande zu erhalten, ist $\delta$ entsprechend einer Abschirmung von etwa 15 für die $L$-Elektronen zu wählen, was gut mit den oben erwähnten, aus den Röntgentermen berechneten Abschirmungszahlen übereinstimmt.

Utrecht, Physisch Laboratorium der Rijksuniversiteit.

# Über den Stoß zweier Punktladungen nach der Wellenmechanik.

Von **W. Gordon** in Hamburg.

(Eingegangen am 4. März 1928.)

Die Rutherfordsche Streuformel für $\alpha$-Strahlen ergibt sich auch aus der Wellenmechanik bei beliebigen Geschwindigkeiten.

Es ist wohlbekannt, wie wichtig die von Rutherford inaugurierte experimentelle und theoretische Untersuchung des Stoßes zweier Punktladungen für die Quantentheorie gewesen ist. Seine Streuformel für $\alpha$- und $\beta$-Strahlen ist von der Erfahrung weitgehend bestätigt worden. Es ist deshalb von Interesse, dieses Problem nach der Wellenmechanik zu behandeln.

Die Wellenmechanik der Stoßvorgänge ist von Born* begründet worden. Wir wollen den Fall betrachten, daß eine positive Ladung $e$ von der Masse $m$ mit einer positiven Ladung $E$ von unendlich großer Masse zusammentrifft. Beide stoßen sich nach dem Coulombschen Gesetz ab. Nach Born entspricht der Einfall der Teilchen $e$ in einer festen Richtung einer ebenen Welle der de Broglieschen Wellenlänge $\lambda = h/mv_0$ und ihrer stationären Modifikation in einem Medium vom Brechungsindex

$$\frac{v}{v_0} = \sqrt{1 - \frac{2A}{r}}, \qquad A = \frac{eE}{mv_0^2},$$

wo $v_0$ die Geschwindigkeit am Anfang, $v$ diejenige im Abstand $r$ von der festen Ladung $E$, $A$ die halbe Hauptachse der nach der klassischen Mechanik beschriebenen Hyperbeln ist. Wir wollen die klassisch mechanische, d. h. strahlenoptische Behandlung voranstellen wegen des Vergleichs mit der wellenoptischen.

§ 1. Strahlenoptik. Ist die $+z$-Achse Einfallsrichtung, so ist in einer positiven Halbebene durch diese Achse (auf die wir uns wegen der Axialsymmetrie beschränken können) mit den Koordinaten $z = r\cos\vartheta$, $y = r\sin\vartheta \geqq 0$ das Strahlensystem die Hyperbelnschar

$$r = \frac{B^2}{B\sin\vartheta - A(1+\cos\vartheta)}, \qquad B(y - B) = A(z + r)$$

* M. Born, ZS. f. Phys. 38, 803, 1926.

in Polar- bzw. kartesischen Koordinaten. $B$ bedeutet die halbe Nebenachse, die gleich dem Abstand der parallelen Einfallsasymptoten von $E$ (Brennpunkt) ist. Die Kaustik (Enveloppe) ist

$$r = \frac{2A}{\sin^2 \frac{\vartheta}{2}}, \qquad y^2 = 8A(z + 2A) = 8A(r - 2A)$$

in Polar- bzw. kartesischen Koordinaten, also eine Parabel vom Parameter $4A$ mit dem Brennpunkt in $E$, die die $+z$-Achse umschließt. Eine $B$-Hyperbel berührt bei $y = 2B$. Durch jeden Punkt des Strahlenfeldes gehen zwei Hyperbeln, eine vor und eine nach der Berührung mit der Kaustik mit den $B$-Werten

$$B = \frac{y}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{y}{2}\right)^2 - A(z + r)} = \frac{r \sin\vartheta}{2}\left(1 \pm \sqrt{1 - \frac{2A}{r \sin^2 \frac{\vartheta}{2}}}\right).$$

Ein Teilchen vor der Berührung (oberes Zeichen) wollen wir ursprünglich, eines nachher (unteres Zeichen) gestreut nennen.

Berechnen wir zunächst die Wirkungsfunktion $S$, d. h. die Phase. Für den Winkel $\tau$ der Strahlen bzw. der Kaustik mit der $+z$-Achse leitet man aus den obigen Gleichungen ab:

$$\cos\tau = \frac{v_0}{v}\left(1 - \frac{A}{B}\sin\vartheta\right), \qquad \sin\tau = \frac{v_0}{v}\frac{A}{B}(1 + \cos\vartheta) = \frac{v_0}{v}\frac{y - B}{r},$$

bzw.

$$\cos\tau = \frac{v}{v_0}, \qquad \sin\tau = \frac{v}{v_0}\frac{4A}{y}.$$

Das Linienelement $ds$ ist $dy/\sin\tau$ und daher $S = m\int v\,ds = m\int v\,dy/\sin\tau$. Nach dem Enveloppensatz ist die Differenz der $S$-Werte zweier Enveloppenpunkte gleich dem $S$-Integral längs der Enveloppe zwischen den beiden Punkten *. Beziehen wir daher $S$ auf die Wellenfläche durch den Scheitel der Parabel, so ist $m\int v\,dy/\sin\tau$ zu erstrecken auf der Parabel, auf der

* Allgemein ist die $S$-Differenz zweier Punkte gleich dem Integral $m\int v \cos\xi\,ds$, wo $\xi$ der Winkel zwischen Strahl und Kurve, längs einer beliebigen Kurve zwischen den beiden Punkten, wie man erkennt, wenn man die Kurve ersetzt durch einen Polygonzug, der aus infinitesimalen Strahlen- und dazu normalen Wellenlinienstücken (den Schnitten der Wellenflächen mit der betrachteten Halbebene) besteht. Auf der Enveloppe ist $\xi = 0$.

$v/\sin\tau = v_0 y/4A$, von $y = 0$ bis zum Berührungspunkt $y = 2B$ der $B$-Hyperbel und dann auf dieser, wo

$$v/\sin\tau = v^2 r/v_0(y-B) = v_0(r-2A)/(y-B)^{*}$$
$$= v_0\left\{\frac{A^2+B^2}{2AB} - \frac{A}{y-B} + \frac{AB}{2(y-B)^2}\right\},$$

bis zum variablen $y$. Die elementare Integration liefert

$$S = m v_0\left\{\frac{A^2+B^2}{2AB}(y-B) - A\log\frac{y-B}{B} - \frac{AB}{2}\frac{1}{y-B}\right\}$$
$$= m v_0\left\{z - A\log\frac{A(z+r)}{B^2} + \frac{A^2}{B^2}(z+r) + A\right\};$$

letzteres nach der Hyperbelgleichung.

Die **Intensität** ergibt sich aus der Erhaltung der Teilchen. Es strömen $2\pi i_0 B\,dB$ Teilchen zwischen $B$ und $B+dB$ ein ($i_0$ Anfangsstromdichte) und $2\pi i y\,dn$ durch die damit bestimmte Stromröhre an der Stelle $(z, y)$, wenn $i$ die dortige Dichte und $dn$ der dortige Normalabstand der Hyperbeln $B$ und $B+dB$ mit den Komponenten $dx = -\sin\tau\,dn$, $dy = \cos\tau\,dn$ ist. Die Erhaltung fordert $i = i_0\frac{B}{y}\frac{dB}{dn}$. $\frac{dB}{dn}$ berechnet man leicht aus der Hyperbelgleichung mit den obigen Ausdrücken für $\cos\tau$ und $\sin\tau$. Man findet

$$i = i_0\frac{v}{v_0}\frac{B^2}{y\,|2B-y|} = i_0\frac{v}{v_0}\frac{1}{\left|1-\left(\frac{A(z+r)}{B^2}\right)^2\right|}$$

und daraus für die Dichte $\varrho = i/v$

$$\varrho = \varrho_0\frac{B^2}{y\,|2B-y|} = \frac{\varrho_0}{\left|1-\left(\frac{A(z+r)}{B^2}\right)^2\right|}.$$

Die Intensität ist proportional der Dichte. Somit die strahlenoptische Wellenfunktion

$$\psi = \sqrt{\varrho_1}\,e^{\frac{2\pi i}{h}S_1} + \sqrt{\varrho_2}\,e^{\frac{2\pi i}{h}S_2},$$

* Man drücke $r$ durch $y$ aus, indem man $z = \sqrt{r^2-y^2}$ in die kartesische Hyperbelgleichung setzt und nach $r$ auflöst. Es wird

$$r = \frac{A^2+B^2}{2AB}(y-B) + A + \frac{AB}{2(y-B)}.$$

wo der Index 1 sich auf die ursprünglichen, 2 auf die gestreuten Teilchen beziehen soll. Dichte und Stromvektor drücken sich durch $\psi$ so aus:

$$\varrho = \psi\psi^*, \qquad i = \frac{h}{4\pi i m}(\psi^* \operatorname{grad} \psi - \psi \operatorname{grad} \psi^*)$$

$\left(\text{wegen } i = \varrho \mathfrak{v} = \frac{\varrho}{m} \operatorname{grad} S\right)$. Diese Ausdrücke werden korrespondenzmäßig auch in der Wellentheorie als gültig angenommen.

Nach obigem wird die strahlenoptische Intensität an der Kaustik ($y = 2B$) unendlich (wie dies stets der Fall ist). Hier ist demnach die Strahlenoptik auch nicht näherungsweise gültig. Die Experimente über Streuung betreffen jedoch die unter einem bestimmten Winkel gestreuten Strahlen, und bei bestimmtem (von Null verschiedenen) Winkel $\vartheta$ kann man die Entfernung $r$ immer so groß machen, daß man sich beliebig weit außerhalb der Kaustik befindet. Man hat dazu nach der Parabelgleichung nur $r \gg 2A/\sin^2\frac{\vartheta}{2}$ zu machen. Die Beobachtungen finden stets in solchem Abstand statt. Dann kann man mit genügender Genauigkeit $B_1 = r \sin\vartheta\left(1 - A/2r\sin^2\frac{\vartheta}{2}\right)$, $B_2 = A \operatorname{cotg}\frac{\vartheta}{2}$ setzen, d. h. für die in $S$ und $\varrho$ auftretenden Ausdrücke

$$A(z+r)/B_1^2 = \frac{A}{2r\sin^2\frac{\vartheta}{2}}\left(1 + \frac{A}{r\sin^2\frac{\vartheta}{2}}\right),$$

$$A(z+r)/B_2^2 = 2r\sin^2\frac{\vartheta}{2}\Big/A.$$

Dann wird ($\varrho_0 = 1$ gezetzt)

$$S_1 = m v_0\left(r\cos\vartheta + A\log\frac{2r\sin^2\frac{\vartheta}{2}}{A} - \frac{A^2}{2r\sin^2\frac{\vartheta}{2}} + A\right), \qquad \sqrt{\varrho_1} = 1,$$

$$S_2 = m v_0\left(r - A\log\frac{2r\sin^2\frac{\vartheta}{2}}{A} + A\right), \qquad \sqrt{\varrho_2} = \frac{A}{2r\sin^2\frac{\vartheta}{2}}.$$

Mit der bekannten Bezeichnung

$$k = 2\pi/\lambda = 2\pi m v_0/h$$

erhalten wir bis auf die Ordnung $2\,A/r \sin^2 \frac{\vartheta}{2}$ genau

$$\psi = e^{ik\left(r\cos\vartheta + A\log\frac{2\,r\sin^2\frac{\vartheta}{2}}{A}\right)}\left(1 - \frac{ikA^2}{2\,r\sin^2\frac{\vartheta}{2}}\right)$$

$$+ \frac{A}{2\,r\sin^2\frac{\vartheta}{2}}\, e^{ik\left(r - A\log\frac{2\,r\sin^2\frac{\vartheta}{2}}{A}\right)} \tag{1}$$

(unter Weglassen der belanglosen Phasenkonstanten $ikA$).

Die gestreuten Teilchen entsprechen der Kugelwelle. Ihr Radialstrom ist

$$i_r = \frac{i_0 A^2}{4\,r^2\sin^4\frac{\vartheta}{2}} = \frac{i_0 e^2 E^2}{4\,r^2 m^2 v_0^4 \sin^4\frac{\vartheta}{2}}, \tag{2}$$

die Formel von Rutherford†.

Im Falle der Anziehung lautet die Hypergleichung wie oben mit $-A$ statt $A$. Jetzt ist die $+z$-Achse Brennlinie; ursprüngliche ($B > 0$) bzw. gestreute Teilchen ($B < 0$) sind solche vor bzw. nach Überschreitung der Achse. Bei Berechnung der Phase tritt an Stelle des $S$-Integrals längs der Enveloppe gemäß Anmerkung * S. 181 das Integral $m\int v \cos\xi\, ds$ auf der $z$-Achse vom Nullpunkt bis zum Schnittpunkt $z = B^2/2\,A$ der $B$-Hyperbel. Wegen $v\cos\xi = v\cos\tau = v_0$ gibt das $m v_0 B^2/2\,A$, wie beim $S$-Integral längs der Enveloppe. Großer Abstand von der Brennlinie bedeutet Orte, wo $\varrho - \varrho_0 \ll \varrho_0$ für die ursprünglichen, $\varrho \ll \varrho_0$ für die gestreuten Teilchen, d. h. wieder außerhalb der Parabel $r = 2\,A/\sin^2\frac{\vartheta}{2}$. Es gelten also wieder die Gleichungen (1) (mit $-A$ statt $A$ außerhalb des log) und (2).

Mit welcher Annäherung (1) und (2) außerhalb der Kaustik gültig sind, kann nur die Wellentheorie lehren, der wir uns nunmehr zuwenden wollen.

§ 2. Wellenoptik. Das von Born (l. c.) angegebene Approximationsverfahren zur Lösung der Wellengleichung sieht die einfallende Welle als Hauptvorgang, ihre Modifikation durch den Brechungsindex als Störung an. Dazu ist man bei großer Anfangsgeschwindigkeit der Teilchen

† E. Rutherford, Phil. Mag. 21, 669, 1911.

und Abfall der potentiellen Energie mindestens wie $1/r^2$ berechtigt. Durch die erste Beschränkung können einem Quanteneffekt entgehen, die sich erst bei kleinen Geschwindigkeiten einstellen (Ramsauereffekt), die zweite schließt das Coulombfeld aus. Wentzel und Oppenheimer* haben durch einen Kunstgriff auch den Coulombfall dem Bornschen Verfahren zugänglich gemacht und (2) abgeleitet. Es bleibt daher noch zu untersuchen, ob nicht bei kleinen Geschwindigkeiten die Wellenmechanik zu Abweichungen führt.

Zu diesem Zwecke muß man nicht nur eine approximative, sondern eine strenge Lösung haben. Es liegt nahe, es mit den wohlbekannten Methoden der Optik für die Beugung an kugelförmigen Hindernissen zu versuchen (Mie, Debye). Sie beruhen auf dem Verfahren der Partikularlösungen**. Hat man eine Kugel in einem Medium von konstantem Brechungsindex, so braucht man als Partikularlösungen Kugelwellen. Man zerlegt die einfallende ebene Welle in die Kugelwellen des Außenraumes und die gestreute Welle bzw. die Welle im Innern in die vom Zentrum fortschreitenden Kugelwellen des Äußern bzw. die stehenden Kugelwellen des Innern mit zu bestimmenden Amplituden. Vermöge der Grenzbedingungen an der Oberfläche hat man das Innere an das Äußere anzuschließen und so die Amplituden zu bestimmen.

Um in unserem Falle eines kontinuierlichen Brechungsindex (der auch nur wie $1/r$ sich dem konstanten Außenwert nähert) dieses Verfahren anwenden zu können, schaffen wir uns einen Außenraum von konstantem Brechungsindex durch eine gleichförmig geladene Kugel um $E$ von entgegengesetzt gleicher Ladung wie $E$. Diese Kugel übt nach innen keine Wirkung aus und schirmt nach außen das Feld von $E$ vollständig ab. Von dem so modifizierten Problem gehen wir dann zu dem vorliegenden über, indem wir den Radius $R$ der Kugel unendlich groß machen***.

Die stehenden Kugelwellen des Innern sind die von Schrödinger angegebenen Lösungen des kontinuierlichen Spektrums zweier sich nach dem Coulombschen Gesetz beeinflussender Teilchen, die für den Fall der Abstoßung bei Axialsymmetrie lauten:

$$\chi_l(r, \alpha)\, P_l(\cos\vartheta),$$

* G. Wentzel, ZS. f. Phys. **40**, 590, 1926; J. R. Oppenheimer, ebenda **43**, 413, 1927.

** Vgl. Riemann-Weber, Bd. II, S. 487 (A. Sommerfeld).

*** Vgl. L. Mensing, ZS. f. Phys. **45**, 603, 1927; G. Wentzel, a. a. O.

wo

$$\left.\begin{aligned} \chi_l(r,a) &= N_l(2kr)^l e^{ikr} F\left(\frac{i}{ka}+l+1, 2l+2, \quad -2ikr\right) \\ a = \frac{h^2}{4\pi^2 m e E}, \quad N_l &= \sqrt{\frac{2}{\pi}}\, k e^{-\frac{\pi}{2ka}} \frac{\left|\Gamma\left(\frac{i}{ka}+l+1\right)\right|}{(2l+1)!} \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

mit der Bezeichnung

$$\begin{aligned} F(\alpha,\beta,x) &= 1 + \frac{\alpha}{1!\,\beta}x + \frac{\alpha(\alpha+1)}{2!\,\beta(\beta+1)}x^2 + \cdots \\ &= \sum_{\nu=0}^{\infty} \binom{-\alpha}{\nu} \frac{(-x)^\nu}{\beta(\beta+1)\ldots(\beta+\nu-1)}. \end{aligned} \tag{4}$$

$P_l(\cos\vartheta)$ ist die gewöhnliche (unnormierte) Kugelfunktion ($l = 0,1,2,\ldots$), während $\chi$ in der $k$-Skale ($k$ hat die in § 1 eingeführte Bedeutung) mit der Dichtefunktion $r^2$ auf 1 normiert ist; d. h. $\int\limits_0^\infty r^2\,dr \int\limits_{k_1}^{k_2} \chi(k)\chi(k')\,dk' = 1$, wenn $k$ im Intervall $k_1$, $k_2$.

In der Funktion $F$ kann man vermöge des zweiten Eulerschen Integrals

$$\frac{1}{\beta(\beta+1)\ldots(\beta+\nu-1)} = \frac{\Gamma(\beta)}{\Gamma(\beta+\nu)} = \frac{\Gamma(\beta)}{2\pi i} \int\limits_{-\infty,\ \arg t = -\pi}^{0+} e^t t^{-\beta-\nu}\,dt$$

setzen (unten am Umlaufsintegral wird Ausgangspunkt = Endpunkt und das Ausgangsargument*, oben die zu umkreisenden Punkte, mit Umkreisungssinn angegeben) und, wenn auf dem Integrationswege $|t| > |x|$, die so entstehende Binomialreihe summieren:

$$F(\alpha,\beta,x) = \frac{\Gamma(\beta)}{2\pi i} \int\limits_{-\infty,\ \arg t = \arg(t-x) = -\pi}^{0+,\ x+} e^t t^{\alpha-\beta}(t-x)^{-\alpha}\,dt. \tag{4'}$$

Von dieser Integraldarstellung aus gewinnt man leicht die asymptotische Entwicklung von $F$, indem man das Integral in zwei geschlossene, um $t = 0$ und $t = x$, zerlegt. Schreibt man im letzteren Integral $t + x$ statt $t$, so erhält man zunächst, wenn man $|\arg(-x)| < \pi$, $|\arg x| < \pi$ festsetzt:

$$\begin{aligned} F = \frac{\Gamma(\beta)}{2\pi i} \Bigg\{ &(-x)^{-\alpha} \int\limits_{-\infty,\ \arg t = -\pi}^{0+} e^t t^{\alpha-\beta}\left(1-\frac{t}{x}\right)^{-\alpha} dt \\ &+ e^x x^{\alpha-\beta} \int\limits_{-\infty,\ \arg t = -\pi}^{0+} e^t t^{-\alpha}\left(1+\frac{t}{x}\right)^{\alpha-\beta} dt \Bigg\} = \frac{1}{2}\left(F^{(1)} + F^{(2)}\right), \end{aligned} \tag{4''}$$

* Wobei die Auslaufs- und Einlaufsrichtung so zu nehmen sind, daß das Integral konvergiert.

wo $\left(1 \mp \frac{t}{x}\right) \longrightarrow 1$ für $t \longrightarrow 0$ auf einem Wege im Innern des umschlossenen Bereichs. Entwicklung von $1 \mp \frac{t}{x}$ nach dem binomischen Satz und Anwendung des Eulerschen Integrals auf die einzelnen Glieder gibt unmittelbar

$$F(\alpha, \beta, x) = \Gamma(\beta) \left\{ \frac{(-x)^{-\alpha}}{\Gamma(\beta - \alpha)} G\left(\alpha, \alpha - \beta + 1, -\frac{1}{x}\right) \right.$$

$$\left. + \frac{e^x x^{\alpha - \beta}}{\Gamma(\alpha)} G\left(1 - \alpha, \beta - \alpha, \frac{1}{x}\right) \right\}, \; (|\arg(-x)| < \pi, \; |\arg x| < \pi)^* \quad (5)$$

mit

$$G(\alpha, \beta, x) = 1 + \frac{\alpha \beta}{1!} x + \frac{\alpha(\alpha + 1) \beta (\beta + 1)}{2!} x^2 + \cdots \quad (5')$$

(semikonvergente oder, wenn $\alpha$ oder $\beta = 0, -1, -2 \ldots$, abbrechende Reihe).

Die mit $F^{(1)}$ und $F^{(2)}$ gebildeten Funktionen $\chi^{(1)}$ und $\chi^{(2)}$ sind, wie man aus der asymptotischen Entwicklung (5) erkennt, nach außen bzw. innen fortschreitende [der Zeitfaktor in der Form $e^{-2\pi i \nu t}$ ($\nu$ = Frequenz) angenommen] Kugelwellen, die sich zu der stehenden $\chi = \frac{1}{2}(\chi_1 + \chi_2)$ zusammensetzen.

Im Außenraum ist $a = \infty$ zu setzen [nach (3), da außen keine Ladung $E$ wirkt]. Die stehende Welle ist daher nach (3) und (5)

$$\chi_l(r, \infty) = \sqrt{\frac{k}{r}} J_{l + 1/2}(kr),$$

die nach außen fortschreitende

$$\chi_l^{(1)}(r, \infty) = \sqrt{\frac{k}{r}} H^{(1)}_{l + 1/2}(kr),$$

wo $J$ bzw. $H^{(1)}$ Bessel- bzw. erste Hankelfunktion bedeuten. In diesem Falle bricht $G$ ab**.

Gemäß unserem Programm setzen wir für das Innere

$$\psi(r, \vartheta) = \sqrt{\frac{\pi}{2}} \frac{1}{k} \sum_{l=0}^{\infty} i^l (2l + 1) c_l \chi_l(r, a) P_l(\cos \vartheta),$$

* Die Entwicklung (5) gilt auch auf der reellen Achse, weil für $x < 0$ (d. h. $\arg x = \pm \pi$) das zweite gegen das erste Glied verschwindet, während für $x > 0$ [d. h. $\arg(-x) = \pm \pi$] umgekehrt das erste gegen das zweite verschwindet.

** Vgl. Jahnke-Emde, Funktionentafeln S. 98 und 100. Es ist dort $G\left(1/2 + p, 1/2 - p, -\frac{1}{x}\right) = S_p(x)$ gesetzt.

und für das Äußere die bekannte Zerlegung der ebenen Welle

$$e^{ikr\cos\vartheta} = \sqrt{\frac{\pi}{2}}\,\frac{1}{k}\sum_{l=0}^{\infty} i^l(2l+1)\,\chi_l(r,\infty)\,P_l(\cos\vartheta) \tag{6}$$

und die Streuwelle

$$\sqrt{\frac{\pi}{2}}\,\frac{1}{k}\sum_{l=0}^{\infty} i^l(2l+1)\,C_l\chi_l^{(1)}(r,\infty)\,P_l(\cos\vartheta).$$

Die beiden Grenzbedingungen zur Bestimmung von $c$ und $C$ lauten: Stetigkeit von $\psi$ und deren normaler Ableitung (wegen des Erhaltungssatzes). Da wir zum unendlichen Kugelradius übergehen wollen, können wir für die $\chi$ an der Kugeloberfläche ihre asymptotischen Werte aus (3) und (5) einsetzen:

$$\chi^{(1)}_{(2)} = \sqrt{\frac{2}{\pi}}\,\frac{1}{r}\,e^{\pm i\left(kr - \frac{l+1}{2}\pi - \frac{1}{ka}\log 2kr + \sigma(l,a)\right)},$$

wo

$$\sigma(l,a) = \arg\Gamma\left(\frac{i}{ka}+l+1\right) = \sum_{\nu=0}^{\infty}\left(\frac{1}{ka}\,\frac{1}{l+\nu} - \operatorname{arctg}\frac{1}{ka(l+\nu)}\right).^{*}$$

Man findet sofort für $C_l = e^{i\left(\sigma(l,a) - \frac{1}{ka}\log 2kR\right)}$. Mithin wird unter Fortlassung der belanglosen Phasenkonstante $-\frac{i}{ka}\log 2kR$

$$\psi(r,\vartheta) = \sqrt{\frac{\pi}{2}}\,\frac{1}{k}\sum_{l=0}^{\infty} i^l(2l+1)\,e^{i\sigma(l,a)}\chi_l(r,a)\,P_l(\cos\vartheta). \tag{7}$$

Dies ist die gesuchte Lösung. Wir können die Reihe mittels (6) summieren, indem wir die stehende Kugelwelle $\chi_l(r,a)$ des Coulombfeldes durch die des freien Raumes $\chi_l(r,\infty)$ ausdrücken. Wendet man nämlich auf das allgemeine Reihenglied von $F\left(\frac{i}{ka}+l+1,\,2l+2,\,-2ikr\right)$

$$\frac{\Gamma\left(\frac{i}{ka}+l+\nu+1\right)(-2ikr)^{\nu}}{\Gamma\left(\frac{i}{ka}+l+1\right)\nu!\,(2l+2)\ldots(2l+\nu+1)},$$

das erste Eulersche Integral (Betafunktion)

$$\frac{\Gamma(\beta)}{\Gamma(1-\alpha)\,\Gamma(\alpha+\beta)} = \frac{e^{-\pi i\alpha}}{2\pi i}\int_{1,\,\arg s=0}^{0+} s^{\alpha-1}(1-s)^{\beta-1}ds, \quad \Re\beta > 0$$

* Vgl. Nielsen, Handb. der Gammafunktion.

(wo $\arg 1 - s \to 1$ für $s \to 0$ auf einem Wege im Innern des umschlossenen Bereichs)* mit $\alpha = -\frac{i}{ka}$, $\beta = \frac{i}{ka} + l + \nu + 1$ an, so entsteht eine $F$-Reihe:

$$F\left(\frac{i}{ka} + l + 1, 2l + 2, -2ikr\right)$$
$$= \frac{e^{-\frac{\pi}{ka}} \Gamma\left(1 + \frac{i}{ka}\right) \Gamma(l+1)}{2\pi i \Gamma\left(\frac{i}{ka} + l + 1\right)} \oint F(l+1, 2l+2, -2ikr(1-s))$$
$$. s^{-\frac{i}{ka} - 1} (1-s)^{\frac{i}{ka} + l} ds,$$

woraus nach (3) und der Definition von $\sigma$

$$\chi_l(r, a)$$
$$= \frac{1}{2\pi i} \Gamma\left(1 + \frac{i}{ka}\right) e^{-\frac{3\pi}{2ka}} e^{-i\sigma(l,a)} \oint e^{ikrs} \chi_l(r(1-s), \infty) s^{-\frac{i}{ka} - 1} (1-s)^{\frac{i}{ka}} ds,$$

weil wir wegen der ganzzahligen Summe der Exponenten von $s$ und $(1-s)$ das Integral um die Punkte 0 und 1 $\left(= \oint\right)$ erstrecken dürfen ($\arg s = \pi$, $\arg 1 - s = 0$ als Anfangsargumente auf der negativen reellen Achse). Damit wird also aus (7) wegen (6)

$$\psi(r, \vartheta) = \frac{1}{2\pi i} e^{-\frac{3\pi}{2ka}} \Gamma\left(1 + \frac{i}{ka}\right) e^{ikr\cos\vartheta} \oint e^{2ikr\sin^2\frac{\vartheta}{2} s} s^{-\frac{i}{ka} - 1} (1-s)^{\frac{i}{ka}} ds.$$

Verschieben wir endlich den Integrationsweg ins positiv-imaginär Unendliche, so daß $\oint = \int\limits_{i\infty,\ \arg s = \frac{\pi}{2},\ \arg(1-s) = -\frac{\pi}{2}}^{0+,\ 1+}$, und führen die Integrationsvariable $t$ durch

$$2ikr\sin^2\frac{\vartheta}{2} s = xs = te^{2\pi i} \text{ und } 1 - s = \frac{e^{\pi i}}{x}(t - x) \text{ mit } \arg x = \frac{\pi}{2}$$

ein, dann ist

$$\psi(r, \vartheta) = \frac{1}{2\pi i} e^{-\frac{\pi}{2ka}} \Gamma\left(1 + \frac{i}{ka}\right) e^{ikr\cos\vartheta} \int\limits_{-\infty,\ \arg t = \arg(t-x) = -\pi}^{0+,\ x+} e^t t^{-\frac{i}{ka} - 1} (t - x)^{\frac{i}{ka}} dt,$$

---

* Wenn $\Re\beta < 0$, so ist das Doppelschleifenintegral um 0 und 1 durch $\Gamma$-Funktionen auszudrücken.

d. h. nach der Integraldarstellung (4′)

$$\psi(r,\vartheta) = e^{-\frac{\pi}{2ka}}\,\Gamma\left(1+\frac{i}{ka}\right) e^{ikr\cos\vartheta}\, F\left(-\frac{i}{ka},\,1,\,2ikr\sin^2\frac{\vartheta}{2}\right). \qquad (7')$$

Damit haben wir die Lösung durch die $F$-Funktion dargestellt. Die asymptotische Entwicklung (5) gibt unmittelbar *

$$\psi(r,\vartheta) = e^{i\left(kr\cos\vartheta + \frac{1}{ka}\log 2kr\sin^2\frac{\vartheta}{2}\right)}\left(1-\frac{i}{2k^3a^2r\sin^2\frac{\vartheta}{2}}\right)$$

$$+\frac{e^{i\left(kr-\frac{1}{ka}\log 2kr\sin^2\frac{\vartheta}{2}+\pi+2\sigma(0,a)\right)}}{2k^2ar\sin^2\frac{\vartheta}{2}}. \qquad (8)$$

Beachtet man $k^2 a = 1/A$, so erkennt man, daß das wellenoptische (8), von Phasenkonstanten abgesehen, mit dem strahlenoptischen (1) übereinstimmt. Die Wellentheorie führt daher ebenfalls (unter der naturgemäßen Einschränkung: für Punkte außerhalb der Kaustik) zur Rutherfordschen Formel (2). Dieses Resultat kann man wohl in Parallele setzen mit der Tatsache, daß auch für das diskrete Spektrum des Coulombfeldes die Strahlenoptik (ältere Fassung der Quantentheorie) genau (nicht nur für große Quantenzahlen) dieselben Termwerte wie die Wellentheorie ergibt.

Ein zweiter systematischer Weg, (7′) abzuleiten, ist die Debyesche** Methode, geometrisch-optische Strahlenbündel wellentheoretisch darzustellen.

Am schnellsten gelangt man zu (7′), wenn man davon Gebrauch macht, daß die Schwingungsgleichung des Coulombfeldes in parabolischen Koordinaten

$$\lambda_1 = r + z, \quad \lambda_2 = r - z,$$

bei Axialsymmetrie

$$\frac{\partial}{\partial\lambda_1}\left(\lambda_1\frac{\partial\psi}{\partial\lambda_1}\right) + \frac{\partial}{\partial\lambda_2}\left(\lambda_2\frac{\partial\psi}{\partial\lambda_2}\right) + \left(\frac{k^2}{4}(\lambda_1+\lambda_2) - \frac{1}{a}\right)\psi = 0,$$

---

* Unter Beachtung von $\frac{1}{\Gamma(\alpha)} = \frac{1}{\Gamma\left(-\frac{i}{ka}\right)} = -\frac{i}{ka\,\Gamma\left(1-\frac{i}{ka}\right)}$ vermöge $\Gamma(1+z) = z\,\Gamma(z)$.

** P. Debye, Ann. d. Phys. 30, 755, 1909; Johannes Picht, ebenda 77, 685, 1925.

in $\psi = A_1 A_2$ mit

$$A_1 = e^{\frac{ik\lambda_1}{2}} F(\alpha, 1, -ik\lambda_1), \qquad A_2 = e^{-\frac{ik\lambda_2}{2}} F\left(\alpha - \frac{i}{ak}, 1, + ik\lambda_2\right)$$

separierbar ist ($\alpha$ eine willkürliche Konstante). Die allgemeine Lösung (bei gegebener Energie) erhält man durch Multiplikation mit einer willkürlichen Funktion von $\alpha$ und Integration über $\alpha$. Man weist leicht mittels (5) nach, daß $\psi$ im Unendlichen nur für $\alpha = 0$ die verlangte Form (ebene Welle in $+ z$-Richtung und auslaufende Kugelwelle) hat.

Hamburg, Physikalisches Staatsinstitut.

(Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikaliche Chemie und Elektrochemie.)

# Untersuchungen über die anomale Dispersion angeregter Gase *.

## IV. Teil.

## Anomale Dispersion des Wasserstoffs; wahres Intensitätsverhältnis der Wasserstofflinien $H_\alpha$ und $H_\beta$.

Von **Agathe Carst** und **Rudolf Ladenburg** in Berlin-Dahlem.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 2. Januar 1928.)

Durch starke Anregung von atomarem Wasserstoff mit Gleichstrom von 0,2 bis 1 Amp./qcm wird anomale Dispersion an $H_\alpha$ und $H_\beta$ erzeugt und photographisch gemessen. Für das Verhältnis der „Zahl der Dispersionselektronen" $\mathfrak{N}_\alpha/\mathfrak{N}_\beta$ ergibt sich 4,7. Dies Verhältnis ist nach der quantentheoretischen Dispersionsformel in erster Annäherung gleich dem der „Stärke" $f_\alpha/f_\beta$ der entsprechenden Quantenübergänge bzw. im wesentlichen gleich dem der Übergangswahrscheinlichkeiten. Hierfür berechnet man nach der Quantenmechanik den Wert 5,37. Der Unterschied gegen den gemessenen Wert liegt etwas außerhalb der Meßfehler, er kann durch den Einfluß negativer Dispersion gedeutet werden, denn diese darf bei der starken Anregung des Wasserstoffs wahrscheinlich nicht unberücksichtigt bleiben, wie bei der Proportionalität von $\mathfrak{N}$ und $f$ in erster Annäherung angenommen wird.

### 1. Ziel der Untersuchung.

Die anomale Dispersion (a. D.) des leuchtenden Wasserstoffs, speziell an den Linien $H_\alpha$ und $H_\beta$, wurde zwar schon früher von dem einen von uns, z. T. gemeinsam mit St. Loria, untersucht **, jedoch dienten damals Kondensatorentladungen (elektrische Schwingungen starker Dämpfung) zur Erregung des Wasserstoffs, so daß als Lichtquelle eine vom gleichen Schwingungskreis erregte Wasserstoffkapillare benutzt werden mußte. Diese gab in der Tat in der Umgebung der Balmerlinien ein genügend ausgedehntes kontinuierliches Spektrum, erschwerte aber quantitative Untersuchungen erheblich. Inzwischen ist es R. W. Wood *** gelungen, die Bedingungen zur Erzeugung von hochkonzentriertem atomaren Wasserstoff aufzufinden;

* Teil I bis III, abgekürzt U. a. D. I bis III, s. ZS. f. Phys. **48**, 15—61, 1928.

** R. Ladenburg und St. Loria, Verhdlg. d. D. Phys. Ges. **10**, 858, 1908; R. Ladenburg, Ann. d. Phys. **38**, 249, 1913.

*** Proc. Roy. Soc. **97**, 455, 1921; **101**, 1, 1922; s. auch K. F. Bonhoeffer, ZS. f. phys. Chem. **113**, 199, 1924; **116**, 391, 1925.

dabei wird Wasserstoff mit Gleichstrom so stark erregt, daß es uns nicht aussichtslos erschien, bei Benutzung einer gewöhnlichen Bogenlampe als Lichtquelle Absorption und Dispersion an den Balmerlinien zu erhalten.

In der Tat gelang es auf diese Weise mit der in Ziffer 2 näher beschriebenen Anordnung ohne weiteres, die a. D. an der roten Balmerlinie in relativ großer Stärke zu beobachten und zu photographieren*, so daß auch quantitative Messungen möglich wurden. Diese besitzen ein besonderes Interesse, wenn der Effekt gleichzeitig an mehreren Linien gemessen werden kann, weil das Verhältnis der Stärke der a. D. verschiedener Linien einer Serie auf Grund der quantentheoretischen Dispersionsformel das Verhältnis der Übergangswahrscheinlichkeiten der den Linien entsprechenden Quantensprünge zu bestimmen erlaubt (s. U. a. D. I, Ziffer 2 und 5). Andererseits konnte bei Beginn vorliegender Versuche dies Verhältnis an den Balmerlinien wenigstens korrespondenzmäßig geschätzt werden**; inzwischen ist es durch die rasche Entwicklung der Quanten- und Wellenmechanik gelungen, dies Verhältnis sogar exakt zu berechnen***, wenigstens falls die von Schrödinger nur mit Vorbehalt angegebene Vorschrift zur Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeiten aus seinen „Gesamtintensitäten" zu Recht besteht. Daher würde eine exakte experimentelle Bestimmung der anomalen Dispersion verschiedener Wasserstofflinien eine Prüfung dieser Theorie ermöglichen. Es scheint nicht überflüssig, ausdrücklich zu betonen, daß die Schrödingerschen Gesamtintensitäten der Wasserstofflinien nicht aus gemessenen wirklichen Intensitäten von Spektrallinien berechnet werden können, da diese stark von der Anregung abhängen — worauf übrigens auch Schrödinger selbst hingewiesen hat. Kürzlich hat nämlich L. S. Ornstein in seinem Bericht über die Intensitätsmessungen auf dem Kissinger Physikertag hervorgehoben****, daß die in seinem Institut von Bongers† gemessenen Intensitätsverhältnisse der Balmerlinien gar nicht mit Schrödingers Rechnung übereinstimmen. Tatsächlich müßte man die relative Zahl der angeregten Atome in den oberen Quantenzuständen kennen, um die gemessenen Werte mit den nach Schrödinger berechneten vergleichen zu können.

* Vgl. R. Ladenburg, H. Kopfermann und Agathe Carst, Sitzungsber. d. Preuß. Akad. d. Wiss. 1926, S. 255.

** Vgl. R. Ladenburg und F. Reiche, Die Naturw. **2**, 596, 1923.

*** Vgl. E. Schrödinger, Ann. d. Phys. **80**, 477, 1926 und die Formeln von W. Pauli jun., sowie Y. Sugiura, Journ. de phys. (6) **8**, 113, 1927.

**** Phys. ZS. **28**, 695, 1927.

† Diss. Utrecht 1927.

In der von uns benutzten Bezeichnung ist die wirkliche Intensität einer Spektrallinie

$$H_{kj} = N_k A_{kj} h\nu_{kj}.$$

Über die $N_k$-Werte und ihre Verhältnisse ist jedoch in elektrisch erregten Röhren a priori nichts Bestimmtes zu sagen. Umgekehrt wird man vielleicht aus den Intensitätsmessungen und den theoretischen Berechnungen der $A_{kj}$-Werte die Verhältnisse der $N_k$-Werte berechnen können, wenn die Intensitäten exakt auf unendlich dünne Schichten reduziert sind*. Nur wenn die Linien wie bei den Starkeffektkomponenten so dicht beieinander liegen, daß ihre $N_k$-Werte praktisch gleich sind, kann man aus Intensitätsverhältnissen die Verhältnisse der Übergangswahrscheinlichkeiten berechnen. Sonst ist eine experimentelle Bestimmung von Übergangswahrscheinlichkeiten und eine Prüfung derartiger theoretisch berechneter „Intensitäten" nur durch Absorptions- oder besser durch Dispersionsmessungen möglich.

Was nun die a. D. an den Balmerlinien betrifft, so lehrten Vorversuche, daß der Effekt an $H_\alpha$ bei der benutzten Anordnung bei 100 mA merklich wird und mit wachsendem Strom zunächst wenigstens rasch ansteigt. An $H_\beta$ ist der Effekt jedoch sehr viel kleiner und deshalb und wegen der relativ großen Linienbreite von $H_\beta$ viel schwerer meßbar als an $H_\alpha$; an $H_\gamma$ ist es nicht gelungen, einen Effekt zu erzielen. Ferner zeigte sich, daß eine erhebliche Stromsteigerung nur schwer ausführbar, außerdem praktisch zwecklos ist, weil eine ähnliche „Sättigung" der a. D. eintritt wie bei Ne und He (U. a. D. II, Ziffer 4).

Außerdem werden quantitative Messungen dadurch erschwert, daß die Größe der a. D. von der Konzentration des atomaren Wasserstoffs abhängt, ein Konstanthalten der Konzentration jedoch, und vor allem eine exakte Wiederherstellung derselben Konzentration an verschiedenen Tagen mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden ist.

Daher gelang es erst nach Überwindung etlicher experimenteller Schwierigkeiten, das gesteckte Ziel wenigstens annähernd zu erreichen und die Größe der a. D. an $H_\alpha$ und $H_\beta$ unter gleichen äußeren Umständen mit einiger Genauigkeit zu messen.

Übrigens scheint es, daß bei den genannten älteren Versuchen die Bedingungen für atomaren Wasserstoff rein gefühlsmäßig und ohne Absicht erfüllt wurden, da sich damals zeigte, daß ganz reiner Wasserstoff der Stärke des Effektes schädlich war und daß Verunreinigungen mit Sauerstoff

* Vgl. z. B. Hedwig Kohn und H. Jakob, Phys. ZS. **27**, 819, 1926.

und Wasserdampf sich als nützlich erwiesen. Seit Wood wissen wir, daß dadurch die Wände „vergiftet" werden und eine Rekombination der Wasserstoffatome an den Wänden vermieden wird.

## 2. Versuchsanordnung.

a) Die Optik. Zur Messung der a. D. des Wasserstoffs wurde die gleiche Methode verwandt, wie bei den Versuchen mit Neon (U. a. D. II), d. h. die Methode der horizontalen Interferenzstreifen nach Puccianti in der Modifizierung von Rogestwensky* („Hakenmethode"). Die erhaltenen Aufnahmen an den Wasserstofflinien sehen qualitativ gradeso aus wie die an den Neonlinien, vgl. Fig. 2 der U. a. D. II.

Als kontinuierliche Lichtquelle diente eine Woyle-Bogenlampe, die mit 15 Amp. betrieben wurde. Ihr Licht wurde durch einen Achromaten $F = 18$ parallel gemacht und fiel dann auf den Jaminschen Interferentialrefraktor, zwischen dessen Platten die 2 Wasserstoffröhren von je 65 cm Länge montiert waren. (Vgl. Fig. 1 der U. a. D. II, 1.) Die Platten des Jaminschen Interferometers bestanden aus kristallinem Quarz, da der Apparat in erster Linie für Versuche im Ultraviolett bestimmt war**. Das Interferometer selbst, das von Dr. Steeg und Reuter gebaut war, besteht aus einer optischen Bank von 1 m Länge, auf der die Plattenhalter auf gut feststellbaren Reitern montiert sind, so daß die Reiter abgenommen und wieder aufgesetzt werden können, ohne die Justierung zu ändern. Ein dritter Reiter trägt die Haltevorrichtung für die Kompensatorplatten. Diese Haltevorrichtung erlaubt, Kompensatorplatten verschiedener Dicke einzusetzen und die Neigung derselben meßbar zu ändern, um die geeignetsten „Haken" auszuprobieren.

Das aus dem Jaminschen Interferometer austretende Licht wurde durch eine Kondensorlinse (Achromat $F = 9$ cm) auf den Spalt des Spektrographen konzentriert. Dieser ist von Schmidt und Haensch unseren Wünschen gemäß gebaut. Er hat ein Öffnungsverhältnis 1 : 10 bei einer Brennweite der Kollimator- und Fernrohrlinse von je 60 cm und ist sowohl mit Quarzlinsen und zwei Cornuprismen als mit Glaslinsen und zwei Rutherfordprismen oder einem Plangitter verwendbar***. Für die vorliegenden Versuche wurde die Anordnung mit Glasoptik und Plangitter benutzt. Es standen uns zwei Gitter von je 12 cm geteilter Fläche zur Verfügung, ein Rowlandplangitter des Präsidenten Paschen, und ein Michelsonplangitter, das uns für diese Arbeit von Prof. J. Franck geliehen wurde. Wir möchten nicht versäumen, beiden Herren auch an dieser Stelle unseren aufrichtigen Dank auszusprechen. Das Rowlandgitter ist in der ersten Ordnung besonders lichtstark, in den höheren Ordnungen aber relativ schwach; es wurde daher vor allem zu den ersten Versuchen mit okularen Beobachtungen benutzt. Vor dem Michelsongitter mußte — nach freundlichen Angaben von Herrn O. Oldenberg — etwa ein Drittel abgedeckt werden, um das Auftreten von störenden Geistern zu vermeiden. Es wurde für die Aufnahmen an $H_\alpha$ in der zweiten Ordnung, für $H_\beta$ in der dritten

---

* Näheres u. Literatur siehe U. a. D. II.

** Vgl. die Versuche an der Neonlinie 3473 (U. a. D. III, 2). Für diese Versuche waren die Platten auf der Rückseite durch Kathodenzerstäubung vernickelt.

*** Von den zwei Cornuprismen ist eins mit der Kolimatorlinse fest verbunden, während das andere mit der Kameralinse zusammen drehbar angeordnet ist.

dermarmes zwischen
n Kollimator auf das
benutzt werden konnten.
Dispersion zu
Okular.
ration des
wurde die Ver-
weiten Ordnung
eine Dispersion
panchro-
die mit
ntsprechend
Klüpschen
er den
gesammelt.
rohr, in
darauf das
Interferen-
gepumpt
Hanff und
gemessen
Versuche ein
Die Rohre
Nähe der an
asserstoff enthalten

(wie schon aus der Farbe der Entladung erkennbar ist). Der mittlere Teil von etwa 70 cm Länge wurde zwischen den Platten des Jaminschen Interferometers so justiert, daß er von dem einen Strahl des durch die erste Jaminplatte geteilten Bündels durchsetzt wurde. Die Teile des Rohres, in dem die Elektroden saßen, waren seitlich an dies gerade Stück angesetzt (vgl. Fig. 1). Die Enden des geraden Teiles waren mit planparallelen Platten aus geschmolzenem Quarz verschlossen. Auf das Quarzrohr waren die Endplatten aufgeschmolzen. Auf das Glasrohr wurden sie mit weißem Siegellack aufgekittet. Die Kittstellen wurden mit laufendem Wasser gekühlt. Zu diesem Zweck waren auf die Enden des Glasrohrs gläserne Kühlmäntel aufgeschmolzen. Das Vordringen des atomaren Wasserstoffs bis zu den Kittstellen wurde durch eingesetzte Röhrchen aus Platinblech verhindert. Die bei den hohen Stromdichten stark beanspruchten Elektroden bestanden bei einem Teil der Versuche aus Aluminiumzylindern von 5 cm Durchmesser und 25 cm Länge für die Kathode und 20 cm Länge für die Anode, bei anderen Versuchen aus vakuumgeglühtem Elektrolyteisen von ähnlichen Dimensionen. In das Glasrohr waren die Elektroden eingeschmolzen, im Quarzrohr wurden sie auf etwa 20 cm lange und 0,5 cm dicke Stäbe aufgenietet. Diese Stäbe wurden in die verjüngten Enden des Quarzrohres eingekittet und die Kittstellen mit laufendem Wasser gekühlt. Die Verbindung der Rohre aus Quarz bzw. aus Jenaer-Glas mit dem übrigen Teil der Apparatur geschah durch Schliffe, die nicht gefettet, sondern mit Picein verkittet wurden, um die Anwesenheit von Kohlenwasserstoffen im Gas möglichst zu vermeiden.

Der Grund, warum teils Jenaer Glas, teils Quarz verwandt wurde, war folgender: Um eine möglichst große Konzentration der angeregten Wasserstoffatome zu erhalten, muß die Stromdichte möglichst groß sein. Dies erreicht man entweder durch einen engen Querschnitt der Rohre oder durch starken Strom. Enge Rohre sind deshalb nicht verwendbar, weil die Atome an den Wänden rekombinieren. Geht man aber zu hohen Strömen über, so wird durch die Erwärmung der Glaswände Natrium frei, wie man am Auftreten der $D$-Linien erkennt, und die Konzentration der Wasserstoffatome geht zurück. Um die günstigsten Bedingungen zu ermitteln, verwandten wir mehrere Rohre — zunächst aus Jenaer Glas — mit verschiedenen Durchmessern. Schließlich erwies sich für unsere Zwecke ein Durchmesser von 11 mm am brauchbarsten. Bei Strömen von über 1 Amp. zeigten sich allerdings die $D$-Linien sehr stark. Wir hofften, durch Verwenden von Quarzröhren höhere Stromdichten verwenden zu können und damit größere Effekte zu erzielen. Es zeigte sich aber, daß die Effekte oberhalb einer gewissen Stromdichte nicht mehr zunahmen. Es tritt also, wie schon in Ziffer 1 erwähnt, hier eine ähnliche „Sättigung“ der a. D. ein wie bei Ne und He (U. a. D. II); außer der dort genannten Ursache (Vernichtung angeregter Atome durch Zusammenstöße mit Elektronen) wirkt hier die Rekombination der Wasserstoffatome wesentlich mit. Ob die Quarzwände stärkere Rekombination hervorrufen als die Glaswände, halten wir nicht für entschieden. Außerdem

wird wahrscheinlich der Anstieg der a. D. mit dem Strom durch die gleichzeitig wachsende „negative Dispersion“ infolge stärkeren Anwachsens der Atomdichte des höheren Quantenzustandes einer Linie (vgl. Ziffer 4 sowie U. a. D. I, 7) verringert. Wir kehrten schließlich wieder zur Benutzung der Rohre aus Jenaer Glas zurück, da wir damit doch besser reproduzierbare und stabilere Verhältnisse als mit Quarzrohren erzielten.

Das Entladungsrohr wurde erregt durch zwei 5000-Volt-Gleichstrommaschinen, die jede bis zu 1 Amp. Strom liefern und parallel und hintereinander geschaltet werden können, so daß man bei 5000 Volt Stromstärken bis zu 2 Amp. verwenden kann. Die Stromstärke wurde durch einen veränderlichen Widerstand im Erregerstromkreis der Maschinen reguliert.

c) Störungen und Schwierigkeiten. Da die Apparatur in einem Keller mit Zementfußboden aufgebaut war, war es nicht nötig, besondere Vorsichtsmaßregeln zu treffen, um sie vor Erschütterungen zu schützen. Ebensowenig brauchte besondere Sorgfalt darauf verwandt zu werden, die Temperatur der Jaminschen Platten konstant zu halten, weil der Wärmeausdehnungskoeffizient des Quarzes so klein ist, daß auch bei längeren Probeaufnahmen kein Wandern an den Interferenzstreifen zu bemerken war. Die Aufnahmen für $H_\alpha$ dauerten etwa 15 Minuten, für $H_\beta$ 10 Minuten (bei einer Spaltbreite von 0,01 mm). Dagegen trat leicht ein Wandern der Streifen ein, wenn die Strömungsgeschwindigkeit des Wasserstoffs in den Röhren sehr groß wurde. Um sie zu verringern, wurde ein Drosselventil zwischen Pumpe und Rohr geschaltet.

Im Laufe der Messungen zeigten sich zwei weitere Schwierigkeiten, die die Genauigkeit der Resultate sehr herabsetzten.

Erstens hängt die $H$-Atomkonzentration außer von Strom und Druck noch von anderen Umständen ab, die nicht sicher kontrollierbar und vor allem nicht stets reproduzierbar sind.

Z. B. bewirkten Schmutzteilchen, die so klein sein können, daß sie mit dem Auge nicht erkennbar sind, eine sofortige Rekombination der Atome. Es kam vor, daß, nachdem ein Rohr wochenlang benutzt worden war und stets sehr „aktiven“ Wasserstoff geliefert hatte, die Aktivität plötzlich stark abnahm, ohne daß eine äußere Ursache erkennbar war. Es gelang manchmal, den alten Zustand wieder herzustellen, indem man das Rohr mit Luft oder noch besser mit Sauerstoff durchspülte. Führte dies Verfahren nicht zum Erfolg, so mußte man das Rohr erneuern. Deswegen war es auch nicht erlaubt, von vornherein vorauszusetzen, daß die Aktivität des Wasserstoffs während der Dauer einer Versuchsreihe — etwa 1½ bis 2 Stunden. — konstant blieb. Um vergleichbare Aufnahmen von $H_\alpha$ und $H_\beta$ zu [illegible]n, wurde die Reihenfolge der Aufnahmen so gewählt, daß erst eine Auf-

nahme an $H_\alpha$ gemacht wurde, dann eine oder mehrere Aufnahmen an $H_\beta$ und zum Schluß wieder eine Aufnahme an $H_\alpha$, alles unter möglichst gleichen Strom- und Druckbedingungen. Meistens stimmten die Werte der ersten und der zweiten Aufnahme von $H_\alpha$ innerhalb der Meßfehler überein, und nur diese fanden Verwendung. Dagegen kam es vor, daß die unter scheinbar gleichen Bedingungen an verschiedenen Tagen gemachten Versuchsreihen nicht übereinstimmten, was auf verschiedene „Aktivität" des Wasserstoffs zurückzuführen ist. Hierdurch werden aber natürlich nur die Absolutwerte von $\mathfrak{N}_\alpha$ und $\mathfrak{N}_\beta$ beeinflußt, nicht das Verhältnis $\mathfrak{N}_\alpha/\mathfrak{N}_\beta$ (wenigstens nicht in erster Annäherung), auf das es uns hier vor allem ankommt.

Die zweite Schwierigkeit bei der Messung lag in der relativ großen Breite der Linien. Die Linien traten bei den Aufnahmen nicht als Absorptionslinien auf, sondern als Emissionslinien (vgl. U. a. D. II, 2) und waren durch den Starkeffekt und die große Schichtdicke sehr verbreitert. Außerdem waren sie auf den Aufnahmen stark überexponiert, weil so lange belichtet werden mußte, bis die Interferenzstreifen des kontinuierlichen Spektrums genügend intensiv erschienen. Für die Ausmessung des Effektes an der $H_\alpha$-Linie war die Linienbreite nicht störend, weil der Effekt so groß war, daß die Haken weit außerhalb der Linie lagen. Bei $H_\beta$ jedoch, bei der die a. D. viel kleiner war, lagen die Haken so dicht an der Linie, daß die Meßgenauigkeit stark herabgesetzt wurde. Man kann den Hakenabstand unabhängig vom Effekt vergrößern, indem man dünnere Kompensatorplatten benutzt; dadurch werden die Streifen weiter und breiter, zugleich aber unschärfer. Infolgedessen ist die Meßgenauigkeit begrenzt. Als geeignetste Dicke bei $H_\beta$ erwiesen sich Platten von 1,5 bis 2 mm. Die erreichte Meßgenauigkeit geht aus den Angaben des folgenden Abschnitts hervor.

### 3. Meßergebnisse.

Die endgültigen Messungen wurden zum Teil in einer Quarzapparatur mit Rohren von 0,8 cm Durchmesser bei Strömen von 0,2 bis 0,3 Amp. und Drucken von 0,3 bis 0,9 mm ausgeführt, zum Teil in Rohren aus Jenaer Glas von 11 mm Durchmesser und mit Al-Elektroden, bei Strömen von 0,3 bis 0,4 Amp. und Drucken von 0,3 bis 0,4 mm. Bei dieser Apparatur lag das Optimum von Druck und Strom bei anderen Werten als bei der vorher verwendeten Quarzapparatur. Bei Drucken unter 0,3 mm waren die Effekte merklich kleiner, bei Drucken über 0,5 mm störte die Linienverbreiterung.

Folgende Tabelle 1 enthält die Meßergebnisse einer Versuchsreihe und gibt einen Eindruck von der erreichten Meßgenauigkeit und Konstanz der Ergebnisse. Und zwar sind in der Tabelle als Maß der a. D. in der

Tabelle 1. $\mathfrak{N}$-Bestimmungen.

| Aufnahme | | Platte 75 *A* und 75 *B* | | | | | Mittelwert |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $A_1$ | $H_\alpha$ | 8,45, | 9,4, | 8,4, | 9,21, | 9,7 | $9{,}03 \cdot 10^{11} \pm 0{,}3$ |
| $B_1$ | $H_\beta$ | 2,08, | 1,74, | 1,97, | 1,97, | 1,92 | $1{,}94 \cdot 10^{11} \pm 0{,}06$ |
| $B_2$ | $H_\beta$ | 1,69, | 1,73, | 1,89, | 1,55, | 2,04 | $1{,}78 \cdot 10^{11} \pm 0{,}08$ |
| $A_2$ | $H_\alpha$ | 9,64, | 8,5, | 9,74, | 10,1, | 10,7 | $9{,}54 \cdot 10^{11} \pm 0{,}4$ |

Umgebung der isolierten Wasserstofflinien, aber außerhalb des Absorptionsgebietes, die $\mathfrak{N}$-Werte der Gleichung

$$n - 1 = \mathfrak{N}_s \frac{e^2}{4\pi m \nu} \frac{1}{\nu_s - \nu} = \mathfrak{N}_s \frac{e^2}{4\pi m c^2} \frac{\lambda_s^3}{\lambda - \lambda_s} \tag{1}$$

angegeben; sie sind aus dem gemessenen Wellenlängenabstand der „Haken“ einer photographischen Aufnahme in der in U. a. D. II, 2 beschriebenen Weise berechnet.

Nach der quantentheoretischen Dispersionsformel eines Gases in der für eine isolierte Absorptionslinie gültigen Form ist (s. U. a. D. I, 2)

$$\mathfrak{N}_s = \mathfrak{N}_{jk} = N_j f_{jk}\left(1 - \frac{N_k}{N_j}\frac{g_j}{g_k}\right), \tag{2}$$

wobei sich die Indizes $j$ und $k$ auf die beiden Quantenzustände der Spektrallinie beziehen, $N_j$ und $N_k$ die Anzahl der Atome in diesen Zuständen, $g_j$ und $g_k$ die zugehörigen Quantengewichte bedeuten und

$$f_{jk} = A_{kj} \frac{g_k}{g_j} \frac{m c^3}{8 \pi^2 e^2 \nu_{kj}^2} \tag{3}$$

die „Stärke“ des betrachteten Quantenüberganges ist. $A_{kj}$ ist dabei der Einsteinsche Faktor der spontanen Übergangswahrscheinlichkeit. Die in einer Horizontalreihe der Tabelle 1 angegebenen $\mathfrak{N}$-Werte entsprechen einer einzigen Aufnahme (z. B. 75 $A_1$), sie sind aus den Messungen berechnet, die zum Teil an verschiedenen „Haken“ der übereinanderliegenden Interferenzstreifen einer Aufnahme (s. Fig. 2 der U. a. D. II), zum Teil von verschiedenen Beobachtern vorgenommen sind. Diese Werte schwanken um 5 bis 10 % um den Mittelwert, die Mittelwerte zweier unter möglichst gleichen Bedingungen gemachten Aufnahmen ($A_1$ und $A_2$; $B_1$ und $B_2$) stimmen miteinander innerhalb derselben Fehlergrenzen überein. Uns kommt es hier nur auf das Verhältnis der $\mathfrak{N}$-Werte von $H_\alpha$ zu $H_\beta$ an. Zur Bildung des endgültigen Mittelwertes von $\mathfrak{N}_\alpha/\mathfrak{N}_\beta$

wurden 9 Versuchsreihen verwendet. Die $\mathfrak{N}$-Werte von $H_\alpha$ stiegen mit wachsendem Druck von 5,8 auf $14 \cdot 10^{11}$, die von $H_\beta$ von 1,4 auf $2{,}9 \cdot 10^{11}$. Die gefundenen Verhältniswerte $\mathfrak{N}_\alpha/\mathfrak{N}_\beta$ waren innerhalb der Meßgenauigkeit von rund 10 % unabhängig von den verwendeten Stromstärken und Drucken. Speziell ergab sich das praktisch gleiche Verhältnis bei den beiden obengenannten Apparaturen.

Der Mittelwert aller Messungen ist

$$\frac{\mathfrak{N}_\alpha}{\mathfrak{N}_\beta} = 4{,}66$$

in Übereinstimmung mit den in Ziffer 1 genannten älteren, wesentlich ungenaueren Versuchen des einen von uns (L.), bei denen der Wert des Verhältnisses $\mathfrak{N}_\alpha/\mathfrak{N}_\beta$ zwischen 3 und 6 gefunden worden war.

Die Unsicherheit unseres Resultates schätzen wir wegen der Unschärfe der Haken bei $H_\beta$ auf 10 %, obwohl der in der üblichen Weise berechnete „mittlere Fehler" des Endwertes nur 2 % beträgt.

## 4. Vergleich mit der Theorie.

Der aus der Quantenmechanik berechnete Wert des Verhältnisses

$$f_{H_\alpha}/f_{H_\beta}$$

ist*

$$0{,}6408/0{,}1193 = 5{,}37.$$

Dieser Wert ist aber nicht ohne weiteres gleich dem experimentell bestimmten Verhältnis $\mathfrak{N}_\alpha/\mathfrak{N}_\beta$ zu setzen, sondern nur dann, wenn der Einfluß der negativen Dispersionsglieder zu vernachlässigen ist [siehe Gleichung (2) der vorangehenden Ziffer, in der der untere Zustand $j$ für $H_\alpha$ und für $H_\beta$ derselbe ist]. Im allgemeinen ist vielmehr nach Gleichung (2):

$$\frac{f_{H_\alpha}}{f_{H_\beta}} = \frac{\mathfrak{N}_\alpha}{\mathfrak{N}_\beta} \frac{1 - \frac{N_4}{N_2}\frac{g_2}{g_4}}{1 - \frac{N_3}{N_2}\frac{g_2}{g_3}}. \tag{4}$$

Dabei sind die Indizes 2, 3, 4 die Hauptquantenzahlen $n$ der Zustände der Wasserstoffatome, und es entspricht der Übergang 3 — 2 der $H_\alpha$- und der Übergang 4 — 2 der $H_\beta$-Linie. Der Zustand $n$ hat das Quantengewicht $2n^2$, so daß $g_2 : g_3 : g_4 = 4 : 9 : 16$ ist. Die Verhältnisse $N_3/N_2$ und $N_4/N_2$ sind a priori natürlich unbekannt. Eine gewisse Schätzung erlaubt folgende Überlegung:

* Siehe E. Schrödinger, a. a. O., sowie Y. Sugiura, a. a. O.

**Ordnung benutzt, so daß nur eine geringe Verstellung des Kameraarmes zwischen den zwei Aufnahmen nötig war. Dabei fiel das Licht aus dem Kollimator auf das schräg gestellte Gitter, so daß $7^1/_2$ cm der Gitterlänge ausgenutzt werden konnten. Um eine lineare Vergrößerung des Spektralbildes und genügende Dispersion zu erzielen, wurde ein Telesystem verwendet, bestehend aus einem Steinheil-Okular, auf das ein photographisches Objektiv aufgesetzt wurde. Durch Variation des Abstandes zwischen diesem Telesystem und der Fernrohrlinse wurde die Vergrößerung des Bildes verändert. Benutzt wurde für $H_\alpha$ in der zweiten Ordnung eine Dispersion von $\sim$ 5 Å/mm und für $H_\beta$ in der dritten Ordnung eine Dispersion von 2,5 Å/mm. Für die Aufnahmen an $H_\alpha$ dienten Ilford Special Rapid panchromatische Platten, für die Aufnahmen an $H_\beta$ Agfa-Ultra Spezial-Platten, die mit Pinaflavol nach den üblichen Vorschriften sensibilisiert wurden.**

b) Herstellung und Erregung des Wasserstoffs. Entsprechend den Angaben von Wood und Bonhoeffer wurde der in einem Kippschen

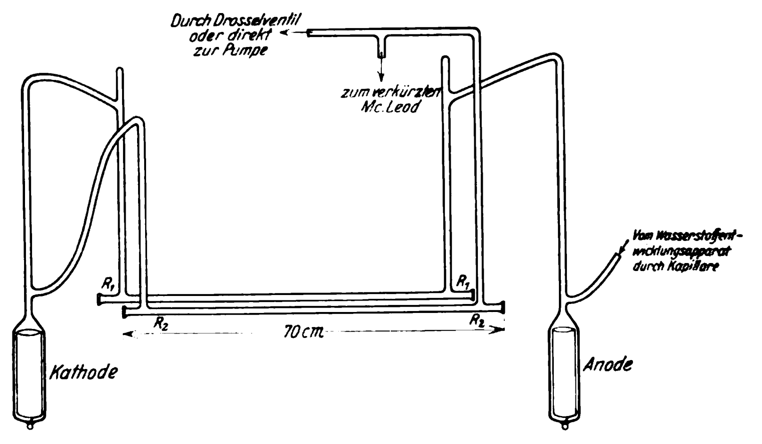



Fig. 1. Anordnung der Dispersionsröhren mit strömendem Wasserstoff.

Apparat erzeugte Wasserstoff durch Natronlauge geleitet, wo er den nötigen Wasserdampf aufnahm, und in einem Vorratsgefäß gesammelt. Er durchströmte der Reihe nach eine Kapillare, das Entladungsrohr, in dem er mit hochgespanntem Gleichstrom erregt wurde, darauf das Vergleichsrohr im anderen Strahlengang des Jaminschen Interferentialrefraktors und wurde schließlich von einer Quarzpumpe abgepumpt (vgl. Fig. 1).

An das Entladungsrohr war ein abgekürztes Manometer von Hanff und Buest angesetzt, an dem der Druck zwischen 0,01 und 10 mm relativ rasch gemessen werden konnte. Als Entladungsrohr diente bei einem Teil der Versuche ein Quarzrohr, bei anderen Versuchen ein Rohr aus Jenaer Geräteglas. Die Rohre waren etwa 2,50 bis 3 m lang, da erfahrungsgemäß die Teile in der Nähe der an den Enden befindlichen Elektroden relativ wenig atomaren Wasserstoff enthalten

(wie schon aus der Farbe der Entladung erkennbar ist). Der mittlere Teil von etwa 70 cm Länge wurde zwischen den Platten des Jaminschen Interferometers so justiert, daß er von dem einen Strahl des durch die erste Jaminplatte geteilten Bündels durchsetzt wurde. Die Teile des Rohres, in dem die Elektroden saßen, waren seitlich an dies gerade Stück angesetzt (vgl. Fig. 1). Die Enden des geraden Teiles waren mit planparallelen Platten aus geschmolzenem Quarz verschlossen. Auf das Quarzrohr waren die Endplatten aufgeschmolzen. Auf das Glasrohr wurden sie mit weißem Siegellack aufgekittet. Die Kittstellen wurden mit laufendem Wasser gekühlt. Zu diesem Zweck waren auf die Enden des Glasrohrs gläserne Kühlmäntel aufgeschmolzen. Das Vordringen des atomaren Wasserstoffs bis zu den Kittstellen wurde durch eingesetzte Röhrchen aus Platinblech verhindert. Die bei den hohen Stromdichten stark beanspruchten Elektroden bestanden bei einem Teil der Versuche aus Aluminiumzylindern von 5 cm Durchmesser und 25 cm Länge für die Kathode und 20 cm Länge für die Anode, bei anderen Versuchen aus vakuumgeglühtem Elektrolyteisen von ähnlichen Dimensionen. In das Glasrohr waren die Elektroden eingeschmolzen, im Quarzrohr wurden sie auf etwa 20 cm lange und 0,5 cm dicke Stäbe aufgenietet. Diese Stäbe wurden in die verjüngten Enden des Quarzrohres eingekittet und die Kittstellen mit laufendem Wasser gekühlt. Die Verbindung der Rohre aus Quarz bzw. aus Jenaer-Glas mit dem übrigen Teil der Apparatur geschah durch Schliffe, die nicht gefettet, sondern mit Picein verkittet wurden, um die Anwesenheit von Kohlenwasserstoffen im Gas möglichst zu vermeiden.

Der Grund, warum teils Jenaer Glas, teils Quarz verwandt wurde, war folgender: Um eine möglichst große Konzentration der angeregten Wasserstoffatome zu erhalten, muß die Stromdichte möglichst groß sein. Dies erreicht man entweder durch einen engen Querschnitt der Rohre oder durch starken Strom. Enge Rohre sind deshalb nicht verwendbar, weil die Atome an den Wänden rekombinieren. Geht man aber zu hohen Strömen über, so wird durch die Erwärmung der Glaswände Natrium frei, wie man am Auftreten der $D$-Linien erkennt, und die Konzentration der Wasserstoffatome geht zurück. Um die günstigsten Bedingungen zu ermitteln, verwandten wir mehrere Rohre — zunächst aus Jenaer Glas — mit verschiedenen Durchmessern. Schließlich erwies sich für unsere Zwecke ein Durchmesser von 11 mm am brauchbarsten. Bei Strömen von über 1 Amp. zeigten sich allerdings die $D$-Linien sehr stark. Wir hofften, durch Verwenden von Quarzröhren höhere Stromdichten verwenden zu können und damit größere Effekte zu erzielen. Es zeigte sich aber, daß die Effekte oberhalb einer gewissen Stromdichte nicht mehr zunahmen. Es tritt also, wie schon in Ziffer 1 erwähnt, hier eine ähnliche „Sättigung" der a. D. ein wie bei Ne und He (U. a. D. II); außer der dort genannten Ursache (Vernichtung angeregter Atome durch Zusammenstöße mit Elektronen) wirkt hier die Rekombination der Wasserstoffatome wesentlich mit. Ob die Quarzwände stärkere Rekombination hervorrufen als die Glaswände, halten wir nicht für entschieden. Außerdem

wird wahrscheinlich der Anstieg der a. D. mit dem Strom durch die gleichzeitig wachsende „negative Dispersion“ infolge stärkeren Anwachsens der Atomdichte des höheren Quantenzustandes einer Linie (vgl. Ziffer 4 sowie U. a. D. I, 7) verringert. Wir kehrten schließlich wieder zur Benutzung der Rohre aus Jenaer Glas zurück, da wir damit doch besser reproduzierbare und stabilere Verhältnisse als mit Quarzrohren erzielten.

Das Entladungsrohr wurde erregt durch zwei 5000-Volt-Gleichstrommaschinen, die jede bis zu 1 Amp. Strom liefern und parallel und hintereinander geschaltet werden können, so daß man bei 5000 Volt Stromstärken bis zu 2 Amp. verwenden kann. Die Stromstärke wurde durch einen veränderlichen Widerstand im Erregerstromkreis der Maschinen reguliert.

c) Störungen und Schwierigkeiten. Da die Apparatur in einem Keller mit Zementfußboden aufgebaut war, war es nicht nötig, besondere Vorsichtsmaßregeln zu treffen, um sie vor Erschütterungen zu schützen. Ebensowenig brauchte besondere Sorgfalt darauf verwandt zu werden, die Temperatur der Jaminschen Platten konstant zu halten, weil der Wärmeausdehnungskoeffizient des Quarzes so klein ist, daß auch bei längeren Probeaufnahmen kein Wandern an den Interferenzstreifen zu bemerken war. Die Aufnahmen für $H_\alpha$ dauerten etwa 15 Minuten, für $H_\beta$ 10 Minuten (bei einer Spaltbreite von 0,01 mm). Dagegen trat leicht ein Wandern der Streifen ein, wenn die Strömungsgeschwindigkeit des Wasserstoffs in den Röhren sehr groß wurde. Um sie zu verringern, wurde ein Drosselventil zwischen Pumpe und Rohr geschaltet.

Im Laufe der Messungen zeigten sich zwei weitere Schwierigkeiten, die die Genauigkeit der Resultate sehr herabsetzten.

Erstens hängt die $H$-Atomkonzentration außer von Strom und Druck noch von anderen Umständen ab, die nicht sicher kontrollierbar und vor allem nicht stets reproduzierbar sind.

Z. B. bewirkten Schmutzteilchen, die so klein sein können, daß sie mit dem Auge nicht erkennbar sind, eine sofortige Rekombination der Atome. Es kam vor, daß, nachdem ein Rohr wochenlang benutzt worden war und stets sehr „aktiven“ Wasserstoff geliefert hatte, die Aktivität plötzlich stark abnahm, ohne daß eine äußere Ursache erkennbar war. Es gelang manchmal, den alten Zustand wieder herzustellen, indem man das Rohr mit Luft oder noch besser mit Sauerstoff durchspülte. Führte dies Verfahren nicht zum Erfolg, so mußte man das Rohr erneuern. Deswegen war es auch nicht erlaubt, von vornherein vorauszusetzen, daß die Aktivität des Wasserstoffs während der Dauer einer Versuchsreihe — etwa $1^1/_2$ bis 2 Stunden. — konstant blieb. Um vergleichbare Aufnahmen von $H_\alpha$ und $H_\beta$ zu erhalten, wurde die Reihenfolge der Aufnahmen so gewählt, daß erst eine Auf-

nahme an $H_\alpha$ gemacht wurde, dann eine oder mehrere Aufnahmen an $H_\beta$ und zum Schluß wieder eine Aufnahme an $H_\alpha$, alles unter möglichst gleichen Strom- und Druckbedingungen. Meistens stimmten die Werte der ersten und der zweiten Aufnahme von $H_\alpha$ innerhalb der Meßfehler überein, und nur diese fanden Verwendung. Dagegen kam es vor, daß die unter scheinbar gleichen Bedingungen an verschiedenen Tagen gemachten Versuchsreihen nicht übereinstimmten, was auf verschiedene „Aktivität" des Wasserstoffs zurückzuführen ist. Hierdurch werden aber natürlich nur die Absolutwerte von $\mathfrak{N}_\alpha$ und $\mathfrak{N}_\beta$ beeinflußt, nicht das Verhältnis $\mathfrak{N}_\alpha/\mathfrak{N}_\beta$ (wenigstens nicht in erster Annäherung), auf das es uns hier vor allem ankommt.

Die zweite Schwierigkeit bei der Messung lag in der relativ großen Breite der Linien. Die Linien traten bei den Aufnahmen nicht als Absorptionslinien auf, sondern als Emissionslinien (vgl. U. a. D. II, 2) und waren durch den Starkeffekt und die große Schichtdicke sehr verbreitert. Außerdem waren sie auf den Aufnahmen stark überexponiert, weil so lange belichtet werden mußte, bis die Interferenzstreifen des kontinuierlichen Spektrums genügend intensiv erschienen. Für die Ausmessung des Effektes an der $H_\alpha$-Linie war die Linienbreite nicht störend, weil der Effekt so groß war, daß die Haken weit außerhalb der Linie lagen. Bei $H_\beta$ jedoch, bei der die a. D. viel kleiner war, lagen die Haken so dicht an der Linie, daß die Meßgenauigkeit stark herabgesetzt wurde. Man kann den Hakenabstand unabhängig vom Effekt vergrößern, indem man dünnere Kompensatorplatten benutzt; dadurch werden die Streifen weiter und breiter, zugleich aber unschärfer. Infolgedessen ist die Meßgenauigkeit begrenzt. Als geeignetste Dicke bei $H_\beta$ erwiesen sich Platten von 1,5 bis 2 mm. Die erreichte Meßgenauigkeit geht aus den Angaben des folgenden Abschnitts hervor.

## 3. Meßergebnisse.

Die endgültigen Messungen wurden zum Teil in einer Quarzapparatur mit Rohren von 0,8 cm Durchmesser bei Strömen von 0,2 bis 0,3 Amp. und Drucken von 0,3 bis 0,9 mm ausgeführt, zum Teil in Rohren aus Jenaer Glas von 11 mm Durchmesser und mit Al-Elektroden, bei Strömen von 0,3 bis 0,4 Amp. und Drucken von 0,3 bis 0,4 mm. Bei dieser Apparatur lag das Optimum von Druck und Strom bei anderen Werten als bei der vorher verwendeten Quarzapparatur. Bei Drucken unter 0,3 mm waren die Effekte merklich kleiner, bei Drucken über 0,5 mm störte die Linienverbreiterung.

Folgende Tabelle 1 enthält die Meßergebnisse einer Versuchsreihe und gibt einen Eindruck von der erreichten Meßgenauigkeit und Konstanz der Ergebnisse. Und zwar sind in der Tabelle als Maß der a. D. in der

Tabelle 1. $\mathfrak{N}$-Bestimmungen.

| Aufnahme | | Platte 75 A und 75 B | | | | | Mittelwert |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $A_1$ | $H_\alpha$ | 8,45, | 9,4, | 8,4, | 9,21, | 9,7 | $9{,}03 \cdot 10^{11} \pm 0{,}3$ |
| $B_1$ | $H_\beta$ | 2,08, | 1,74, | 1,97, | 1,97, | 1,92 | $1{,}94 \cdot 10^{11} \pm 0{,}06$ |
| $B_2$ | $H_\beta$ | 1,69, | 1,73, | 1,89, | 1,55, | 2,04 | $1{,}78 \cdot 10^{11} \pm 0{,}08$ |
| $A_2$ | $H_\alpha$ | 9,64, | 8,5, | 9,74, | 10,1, | 10,7 | $9{,}54 \cdot 10^{11} \pm 0{,}4$ |

Umgebung der isolierten Wasserstofflinien, aber außerhalb des Absorptionsgebietes, die $\mathfrak{N}$-Werte der Gleichung

$$n - 1 = \mathfrak{N}_s \frac{e^2}{4\pi m \nu} \frac{1}{\nu_s - \nu} = \mathfrak{N}_s \frac{e^2}{4\pi m c^2} \frac{\lambda_s^3}{\lambda - \lambda_s} \tag{1}$$

angegeben; sie sind aus dem gemessenen Wellenlängenabstand der „Haken" einer photographischen Aufnahme in der in U. a. D. II, 2 beschriebenen Weise berechnet.

Nach der quantentheoretischen Dispersionsformel eines Gases in der für eine isolierte Absorptionslinie gültigen Form ist (s. U. a. D. I, 2)

$$\mathfrak{N}_s = \mathfrak{N}_{jk} = N_j f_{jk}\left(1 - \frac{N_k}{N_j}\frac{g_j}{g_k}\right), \tag{2}$$

wobei sich die Indizes $j$ und $k$ auf die beiden Quantenzustände der Spektrallinie beziehen, $N_j$ und $N_k$ die Anzahl der Atome in diesen Zuständen, $g_j$ und $g_k$ die zugehörigen Quantengewichte bedeuten und

$$f_{jk} = A_{kj} \frac{g_k}{g_j} \frac{m c^3}{8\pi^2 e^2 \nu_{kj}^2} \tag{3}$$

die „Stärke" des betrachteten Quantenüberganges ist. $A_{kj}$ ist dabei der Einsteinsche Faktor der spontanen Übergangswahrscheinlichkeit. Die in einer Horizontalreihe der Tabelle 1 angegebenen $\mathfrak{N}$-Werte entsprechen einer einzigen Aufnahme (z. B. 75 $A_1$), sie sind aus den Messungen berechnet, die zum Teil an verschiedenen „Haken" der übereinanderliegenden Interferenzstreifen einer Aufnahme (s. Fig. 2 der U. a. D. II), zum Teil von verschiedenen Beobachtern vorgenommen sind. Diese Werte schwanken um 5 bis 10 % um den Mittelwert, die Mittelwerte zweier unter möglichst gleichen Bedingungen gemachten Aufnahmen ($A_1$ und $A_2$; $B_1$ und $B_2$) stimmen miteinander innerhalb derselben Fehlergrenzen überein. Uns kommt es hier nur auf das Verhältnis der $\mathfrak{N}$-Werte von $H_\alpha$ zu $H_\beta$ an. Zur Bildung des endgültigen Mittelwertes von $\mathfrak{N}_\alpha/\mathfrak{N}_\beta$

wurden 9 Versuchsreihen verwendet. Die $\mathfrak{N}$-Werte von $H_\alpha$ stiegen mit wachsendem Druck von 5,8 auf $14 \cdot 10^{11}$, die von $H_\beta$ von 1,4 auf $2,9 \cdot 10^{11}$. Die gefundenen Verhältniswerte $\mathfrak{N}_\alpha/\mathfrak{N}_\beta$ waren innerhalb der Meßgenauigkeit von rund 10% unabhängig von den verwendeten Stromstärken und Drucken. Speziell ergab sich das praktisch gleiche Verhältnis bei den beiden obengenannten Apparaturen.

Der Mittelwert aller Messungen ist

$$\frac{\mathfrak{N}_\alpha}{\mathfrak{N}_\beta} = 4,66$$

in Übereinstimmung mit den in Ziffer 1 genannten älteren, wesentlich ungenaueren Versuchen des einen von uns (L.), bei denen der Wert des Verhältnisses $\mathfrak{N}_\alpha/\mathfrak{N}_\beta$ zwischen 3 und 6 gefunden worden war.

Die Unsicherheit unseres Resultates schätzen wir wegen der Unschärfe der Haken bei $H_\beta$ auf 10%, obwohl der in der üblichen Weise berechnete „mittlere Fehler" des Endwertes nur 2% beträgt.

## 4. Vergleich mit der Theorie.

Der aus der Quantenmechanik berechnete Wert des Verhältnisses

$$f_{H_\alpha}/f_{H_\beta}$$

ist*

$$0,6408/0,1193 = 5,37.$$

Dieser Wert ist aber nicht ohne weiteres gleich dem experimentell bestimmten Verhältnis $\mathfrak{N}_\alpha/\mathfrak{N}_\beta$ zu setzen, sondern nur dann, wenn der Einfluß der negativen Dispersionsglieder zu vernachlässigen ist [siehe Gleichung (2) der vorangehenden Ziffer, in der der untere Zustand $j$ für $H_\alpha$ und für $H_\beta$ derselbe ist]. Im allgemeinen ist vielmehr nach Gleichung (2):

$$\frac{f_{H_\alpha}}{f_{H_\beta}} = \frac{\mathfrak{N}_\alpha}{\mathfrak{N}_\beta} \, \frac{1 - \frac{N_4}{N_2}\frac{g_2}{g_4}}{1 - \frac{N_3}{N_2}\frac{g_2}{g_3}}. \tag{4}$$

Dabei sind die Indizes 2, 3, 4 die Hauptquantenzahlen $n$ der Zustände der Wasserstoffatome, und es entspricht der Übergang 3 — 2 der $H_\alpha$- und der Übergang 4 — 2 der $H_\beta$-Linie. Der Zustand $n$ hat das Quantengewicht $2n^2$, so daß $g_2 : g_3 : g_4 = 4 : 9 : 16$ ist. Die Verhältnisse $N_3/N_2$ und $N_4/N_2$ sind a priori natürlich unbekannt. Eine gewisse Schätzung erlaubt folgende Überlegung:

* Siehe E. Schrödinger, a. a. O., sowie Y. Sugiura, a. a. O.

Unsere Messungen lieferten für $\mathfrak{N}_\alpha$ bei 0,4 mm Druck und 0,4 Amp. den Wert $8 \cdot 10^{11}$. Die Theorie ergibt für $f_\alpha$ den Wert 0,64*. Daraus folgt

$$N_2 = \mathfrak{N}_\alpha / f_\alpha = 1{,}25 \cdot 10^{12}.$$

Dabei ist der Korrektionsfaktor

$$1 - N_3 g_2 / N_2 g_3 = 1$$

gesetzt; benutzt man den unteren Grenzwert dieser Korrektion (0,77, vgl. unten) so folgt

$$N_2 \sim 1{,}6 \cdot 10^{12}.$$

Für die folgende Schätzung spielt der Unterschied keine Rolle. Bei den Versuchen mit Neon hat sich gezeigt, daß sich mit wachsendem Strom bereits bei 50 Milliampere ein statistischer Gleichgewichtszustand zwischen den nahe benachbarten $s_5$-, $s_4$-, $s_3$-Zuständen ausbildet, so daß wegen der geringen Energiedifferenz dieser Zustände das Verhältnis ihrer Quantengewichte im wesentlichen das Verhältnis der Atomdichten in diesen Zuständen bestimmt (U. a. D. III). Entsprechend soll zunächst angenommen werden, daß sich mit wachsendem Strom zwischen den verschiedenen Zuständen angeregter Wasserstoffatome ein Gleichgewicht ausbildet, wie es etwa einer gemeinsamen mittleren „spezifischen Temperatur“ entspricht, die natürlich mit der wahren Temperatur des Gases nichts zu tun hat. Nun ist bei 0,4 mm Druck und Normaltemperatur die Zahl der Wasserstoffmoleküle

$$N_0 = 1{,}78 \cdot 10^{16}.$$

Bei vollständiger Dissoziation ist die Zahl der Atome im Zustande $n = 1$

$$N_1 = 2\, N_0.$$

Bei 50 % Dissoziation folgt

$$N_1' = N_0 \sim 1{,}8 \cdot 10^{16},$$

bei nur 10 % Dissoziation** $N_1'' = N_0/5 \backsim 0{,}36 \cdot 10^{16}$. Mittels der Formel der Quantenstatistik

$$N_i/N_j = g_i/g_j \; e^{-\frac{E_i - E_j}{k\,\Theta}}, \quad \lg \frac{N_i}{N_j}\frac{g_j}{g_i} = \frac{6{,}21}{\lambda_\mu \Theta},$$

wo $\lambda_\mu$ die bei der Emission $j \rightarrow i$ ausgestrahlte Wellenlänge in $\mu$, $\Theta$ die absolute „spezifische Temperatur“ in Kilograd bedeutet, folgt aus

$$N_1'/N_2 = 1{,}8 \cdot 10^{16}/1{,}6 \cdot 10^{12} = 1{,}1 \cdot 10^4, \; \Theta \sim 11000^0$$

und aus

$$N_1''/N_2 = 0{,}36 \cdot 10^{16}/1{,}6 \cdot 10^{12} = 0{,}22 \cdot 10^4, \; \Theta \sim 13000^0.$$

* Siehe E. Schrödinger, a. a. O., sowie Y. Sugiura, a. a. O.
** Vgl. K. F. Bonhoeffer, a. a. O.

Diese Werte besitzen an sich ein gewisses Interesse. Sie zeigen die Dichte der angeregten Atome. Die $\Theta$-Werte haben die Bedeutung der Temperaturen, die bei reiner Temperaturanregung nötig sind, damit das Verhältnis der angeregten zur Zahl der Normalatome den durch die elektrische Entladung erzeugten Wert besitzt.

Zur Abkürzung werde

$$C_{23} = N_3/N_2 \cdot g_2/g_3 \text{ und } C_{24} = N_4/N_2 \cdot g_2/g_4$$

gesetzt, dann ergeben sich aus obiger Formel der Statistik folgende zusammengehörigen Werte.:

Tabelle 2.

| $\Theta$ | $C_{23}$ | $C_{24}$ | $1-C_{24}/1-C_{23}$ |
|---|---|---|---|
| 20000 | 0,34 | 0,23 | 1,16 |
| 15000 | 0,234 | 0,141 | 1,12 |
| 13000 | 0,212 | 0,105 | 1,10 |
| 11000 | 0,1385 | 0,0695 | 1,08 |
| 8000 | 0,066 | 0,0254 | 1,034 |
| 6000 | 0,0266 | 0,0075 | 1,02 |

Der in der letzten Rubrik der Tabelle 2 stehende Quotient $\frac{1 - C_{24}}{1 - C_{23}}$ ist der Faktor, mit dem nach Gleichung (4) das gemessene Verhältnis $\mathfrak{N}_\alpha/\mathfrak{N}_\beta$ zu multiplizieren ist, um den (theoretisch berechenbaren) Wert $f_\alpha/f_\beta$ zu liefern. Mithin bewirkt die Berücksichtigung der negativen Dispersion auf jeden Fall, daß sich der aus dem gemessenen Verhältnis $\mathfrak{N}_\alpha/\mathfrak{N}_\beta$ berechnete Wert von $f_\alpha/f_\beta$ vergrößert und damit dem theoretischen nähert. Für $\Theta = 8000^0$ folgt $(f_\alpha/f_\beta)_{\exp} = 4,83$, für $\Theta = 15000^0$ folgt $(f_\alpha/f_\beta)_{\exp} = 5,23$. Innerhalb der Fehlergrenzen von 10% stimmt in diesen beiden extremen Fällen der gefundene Wert mit dem theoretischen 5,37 überein. Bei wesentlich genauerer Messung als es uns möglich war, wäre zu erwarten, daß sich das Verhältnis $\mathfrak{N}_\alpha/\mathfrak{N}_\beta$ mit der Anregung (Stromstärke) ändert und sich mit abnehmender Stromstärke dem theoretischen Wert $f_\alpha/f_\beta$ nähert.

Wenn andererseits das statistische Gleichgewicht noch nicht erreicht ist, was sehr wohl möglich ist, so ist jedenfalls die Atomdichte $N_3$ relativ größer als die Dichte $N_4$; man kann dann eine obere Grenze für den Korrektionsfaktor $\frac{1 - C_{24}}{1 - C_{23}}$ berechnen. Denn es ist nach obigen Angaben

$$C_{12} \equiv N_2/N_1 \cdot g_1/g_2 < 2,3 \cdot 10^{-4}$$

und

$$\Theta_{1-2} < 13\,000^0.$$

Da bei nicht erreichtem statistischen Gewicht

$$\Theta_{2-4} < \Theta_{2-3} < \Theta_{1-2}$$

folgt

$$C_{23} < 0{,}21 \quad \text{und} \quad C_{24} > 0,$$

also

$$1 - C_{24}/1 - C_{23} < 1/0{,}79,$$

und es wird

$$(f_{H\alpha}/f_{H\beta})_{\text{exp.}} < 4{,}66/0{,}79$$

d. h. sicher kleiner 5,91, — aber größer als 4,66.

Der theoretische Wert 5,37 liegt etwa in der Mitte dieser beiden Extremwerte, so daß die Übereinstimmung befriedigend ist.

Ein gewisses Urteil über die Mitwirkung der negativen Dispersion, nämlich die Größe der Atomdichte $N_3$ bzw. $N_4$, würden Untersuchungen der Absorption des ersten Gliedes der ultraroten Serien

$$n = 3 \rightarrow n = 4 \quad \text{und} \quad n = 4 \rightarrow n = 5$$

erlauben, die vielleicht ausführbar sind.

Zusammenfassend ist zu sagen, daß die vorliegenden Versuche den theoretischen Wert $f_\alpha/f_\beta$ und damit auch die Berechnung der Intensitäten und der Übergangswahrscheinlichkeiten nach der Wellenmechanik annähernd bestätigen.

Man kann auch umgekehrt, wenn man die wellenmechanische Intensitätsberechnung als gegeben ansieht, die Übereinstimmung des theoretischen Wertes von $f_\alpha/f_\beta$ mit unseren Versuchen als eine weitere Bestätigung der quantentheoretischen Dispersionsformel ansehen.

Zum Schluß möchten wir dem Japanausschuß und dem Elektrophysikausschuß der Notgemeinschaft unseren aufrichtigen Dank aussprechen für die zur Verfügung gestellten Apparate und für die Geldmittel, die uns die Durchführung der Arbeit ermöglicht haben.

Im Dezember 1927.

# Über die Änderung der Absorptionskoeffizienten mit der Temperatur im kurzwelligen Ultrarot bei Fluorit und Quarz.

Von **O. Reinkober** und **H. Kipcke** in Greifswald.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 14. Januar 1928.)

**Die Strahlungsabsorptionskoeffizienten für Flußspat im Bereich zwischen 8 und 12,5 $\mu$ und für Quarz im Bereich von 3 bis 6,5 $\mu$ werden für eine zusammenhängende Reihe von Wellenlängen in ihrer Temperaturabhängigkeit für Zimmertemperatur bis zu derjenigen der flüssigen Luft bestimmt. — Die Absorption nimmt mit sinkender Temperatur ab, und zwar so, daß bei glatter Extrapolation nach dem absoluten Nullpunkt eine Grundabsorption zu erwarten bleibt. — Die Beeinflussung der Absorption durch die Temperaturänderung nimmt in den untersuchten Wellenlängengebieten bei Flußspat linear mit der Wellenlänge ab, bei Quarz wächst sie mit Annäherung an das Hauptabsorptionsgebiet beschleunigt an.**

Untersuchungen, deren Zweck die Feststellung des Einflusses der Temperatur auf ultrarote Absorptionsspektra ist, wurden 1912 von H. Rubens und G. Hertz* ausgeführt, welche an Steinsalz, Sylvin, Flußspat, Quarz und Glas den Verlauf des Absorptionsvermögens für verschiedene Wellenlängen im Temperaturbereich zwischen + 300° und der Temperatur der flüssigen Luft feststellten. Ihre Resultate werden besonders übersichtlich, wenn man in der Darstellung mit P. P. Ewald** statt des relativen Absorptionsvermögens die durch die Gleichung $J = J_0 . e^{-\alpha d}$ definierten Absorptionskoeffizienten benutzt. Es zeigen sich folgende Gesetzmäßigkeiten (Fig. 1):

1. Für alle untersuchten Kristalle wächst der Absorptionskoeffizient bei höheren Temperaturen bis 300° C teils streng, teils angenähert linear mit der Temperatur an.

2. Für Wellenlängen, größer als die der Reststrahlen, strebt der Absorptionskoeffizient der zwei- und mehratomigen Kristalle mit abnehmender Temperatur dem Werte Null zu. Für die kürzeren Wellen zeigen dieses Verhalten auch die zweiatomigen Kristalle. Bei mehratomigen dagegen ergibt sich bei kurzen Wellen, wenn eine glatte Extrapolation der Kurven erlaubt ist, beim absoluten Nullpunkt ein von Null verschiedener Absorptionskoeffizient, eine Grundabsorption. Diese Grundabsorption zeigt sich deutlich in den in Fig. 1 dargestellten Kurven für Flußspat und Quarz bei den Wellenlängen 12 bzw. 7 $\mu$, 11 und 16,5 $\mu$.

* H. Rubens und G. Hertz, Berl. Ber. 1912, S. 256.
** P. P. Ewald, Naturw. **10**, 1057, 1922.

3. Ob die mit abnehmender Temperatur dem Absorptionswert Null zustrebenden Kurven die Abszisse erst beim absoluten Nullpunkt erreichen oder schon vorher schneiden, was bedeuten würde, daß die Kristalle schon bei höheren Temperaturen vollkommen durchlässig werden, läßt sich aus den vorliegenden Messungen nicht entscheiden. Die Kurven scheinen jedoch die Tendenz zu einer bei ganz tiefen Temperaturen nach oben konkaven Krümmung zu haben und lassen sich zwanglos nach dem absoluten Nullpunkt hin extrapolieren. Besonders deutlich tritt diese Krümmung im Verlauf des Absorptionskoeffizienten für 110 $\mu$ an Quarz auf.

Bei der Bedeutung, welche die Kenntnis des Absorptionsverlaufs in einem größeren Spektralbereich und bei verschiedenen Temperaturen nicht

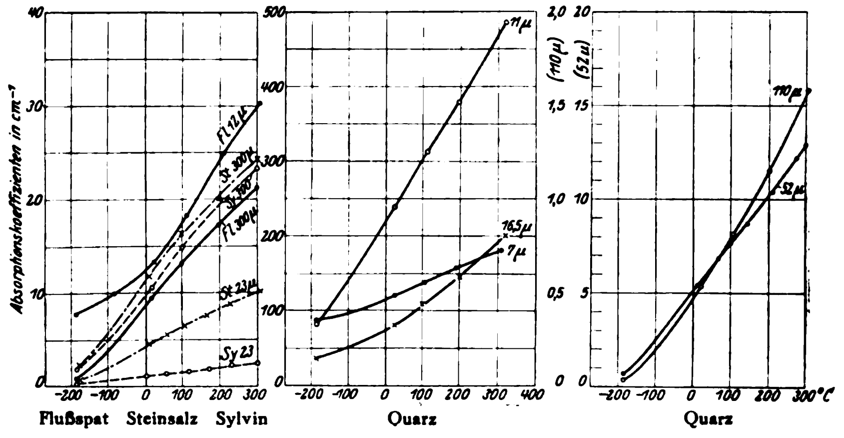



Fig. 1. Absorptionskoeffizienten.

nur für das Verständnis des Absorptionsvorgangs selbst, sondern auch für andere damit zusammenhängende Erscheinungen, wie die Wärmeleitung, besitzt, erscheint die Wiederaufnahme und Erweiterung der Untersuchungen von Rubens und Hertz sehr erwünscht. Diesem Zwecke sollen die im folgenden mitgeteilten Messungen dienen. In erster Linie war beabsichtigt, den Temperaturverlauf des Absorptionskoeffizienten an Flußspat und Quarz nicht nur für einzelne in größeren Intervallen herausgegriffene Wellenlängen festzustellen, sondern diese Funktion an einer zusammenhängenden Reihe von Wellenlängen zu untersuchen und dabei zunächst von kurzen Wellenlängen her möglichst weit in die ersten Absorptionsgebiete vorzudringen.

Zur Ausführung der Messungen wurde die im kurzwelligen Ultrarot gebräuchliche Prismenspektrometeranordnung mit Steinsalzprisma und

Thermosäule benutzt. Als Galvanometer diente ein solches von Hartmann und Braun mit einem Spulenwiderstand von 6 Ohm und einer Stromempfindlichkeit von $2{,}3 \cdot 10^{-8}$ für 1 m Skalenabstand. Die nötige Empfindlichkeit der Anordnung wurde dadurch erzielt, daß durch besonders sorgfältige erschütterungsfreie Aufstellung des Galvanometers bei einem Skalenabstand von 6 m die Schwankungen des Galvanometerspiegels unmerklich blieben und bei genügender Vergrößerung (etwa 150fach) des Fernrohrs und sehr feinem Ablesefaden die Zehntelmillimeter mit Sicherheit abgelesen werden konnten*. Auf diesen kleinsten, mit Sicherheit ablesbaren Skalenteil bezogen, betrug die Voltempfindlichkeit des Thermosäulenstromkreises bei einem Widerstand der Säule von 15 Ohm $8 \cdot 10^{-9}$ Volt. 1 HK in 1 m Entfernung der Thermosäule gegenübergestellt, gibt unter den beschriebenen Bedingungen einen Ausschlag von annähernd 100 mm, also etwa 1000 der kleinsten mit Sicherheit für die Messung zu benutzenden Skalenteile.

Die auf ihre Absorption zu untersuchenden Platten wurden, um sie größeren Temperaturänderungen unterwerfen zu können, in einem senkrecht aufgestellten Messingtrog von 44 mm Durchmesser und 50 mm Höhe untergebracht, der durch Eintauchen in flüssige Luft gekühlt werden konnte. Auf dem Boden des Troges lag wagerecht ein oberflächenversilberter Planspiegel aus Glas. Auf den Planspiegel konnte ein kleiner Rahmen als Halter für das zu untersuchende Material derart aufgelegt werden, daß zwischen Spiegel und Material nur eine dünne Luftschicht vorhanden war. Der Rahmen war so eingerichtet, daß in ihn Blenden eingesetzt werden konnten, die für jede der verschieden großen, zum Teil unregelmäßigen Platten des zur Verfügung stehenden Materials immer ein bestimmt begrenztes, für jede Messung konstant bleibendes Strahlenbündel ausblendeten. Über dem Troge befanden sich zwei Hohlspiegel, von denen der erste die Strahlung eines Nernstfadens im Troge konzentrierte, während der zweite die wieder austretende Strahlung über einen kleinen Planspiegel auf dem ersten Spalte des Spektrometers vereinigte. Um das bei tiefen Temperaturen zu befürchtende Beschlagen von Spiegel und Absorptionsplatte mit Wasserschichten zu vermeiden, war an der inneren Trogwand mittels einer kleinen Messingfeder ein mit Phosphorpentoxyd versehener Streifen Fließpapier festgeklemmt, der den in dem Troge vorhandenen Wasserdampf entfernte. Diese Maßregel genügte, um jede Störung durch Feuchtigkeitsschichten zu beseitigen. Den

* Im allgemeinen konnten zwanzigstel Millimeter noch geschätzt werden.

oberen Abschluß des Troges bildete eine von einem rechteckigen Messingrahmen umgebene Steinsalzplatte von 7,5 mm Dicke und $49 \times 29{,}8\,\mathrm{mm}^2$ Größe. Um den Umfang des Messingrahmens war eine Heizspirale aus 0,2 mm starkem, durch eine Lackschicht isoliertem Kupferdraht gewickelt, vermittels deren durch Stromwärme die Steinsalzplatte während der Versuche mit flüssiger Luft beständig auf Zimmertemperatur gehalten werden konnte, so daß ein Beschlagen infolge der Luftfeuchtigkeit vermieden wurde. Zwischen Messingtrog und der geheizten Steinsalzplatte verhinderte ein wärmeisolierender Ring aus Hartgummi die Wärmeableitung nach unten. Der Hartgummiring besaß eine Bohrung, durch die ein Eisen-Konstantan-Thermoelement geführt war, das die in dem Troge befindliche Versuchsplatte berührte und deren Temperatur zu verfolgen gestattete. Das den Trog umgebende Dewargefäß wurde mit Sägespänen angefüllt, welche den Zweck hatten, nach Verdampfen der flüssigen Luft den Temperaturanstieg zu verlangsamen. Hierdurch und durch Nachfüllen geringer Mengen flüssiger Luft war es möglich, jede gewünschte Temperatur zwischen Zimmertemperatur und der der flüssigen Luft so lange konstant zu halten, wie es für die Messungen erforderlich war.

Bei der Durchführung der einzelnen Messungsreihen wurde zunächst die bei normaler Temperatur der Versuchsplatten bei zweimaligem Durchtritt der Strahlung hindurchgelassene Intensität für eine Reihe von Wellenlängen gemessen; diese Temperatur lag infolge der von den Platten absorbierten Energie etwas über Zimmertemperatur. Durch langsames Einfüllen von flüssiger Luft in das mit Sägespänen gefüllte Dewargefäß kühlte sich dann die zu untersuchende Platte allmählich ab. Während des Abkühlens wurden die durchgelassenen Intensitäten bei verschiedenen Temperaturen ermittelt. Die jeweils erreichten Temperaturen wurden dabei so lange Zeit konstant gehalten, wie es die Ermittlung der hindurchgelassenen Intensitätswerte durch die Galvanometerablesungen erforderte. So ergab sich Punkt für Punkt der Kurven für die einzelnen Wellenlängen, bis die Versuchsplatte die Temperatur der flüssigen Luft angenommen hatte. Bei der nun eintretenden Erwärmung wurde die durch diese Punkte gebildete Kurve durch weitere Punkte kontrolliert. Diese fielen in der Regel in die während der Abkühlung aufgenommene Kurve, eine Kontrolle dafür, daß während der ganzen Meßreihe die Versuchsbedingungen unverändert geblieben waren. War dies, wie es gelegentlich einmal vorkam, nicht der Fall, so blieb die betreffende Messung bei der Auswertung der Ergebnisse unberücksichtigt. Hatte die Versuchsplatte wieder die Zimmertemperatur erreicht, so wurde sie aus dem

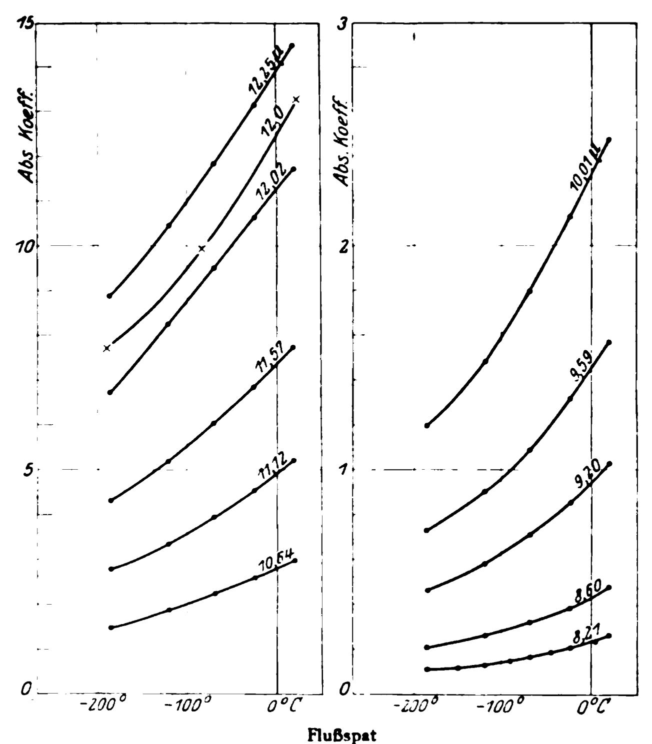
Strahlengang entfernt und bei sonst gleichbleibender Anordnung die Intensitätskurve des Nernstbrenners in Zimmerluft ermittelt, mit deren Hilfe dann die Absorptionskoeffizienten berechnet wurden. Jede dieser Messungsreihen wurde mindestens zweimal durchgeführt.

Die für die Messungen zur Verfügung stehenden durchgelassenen Intensitäten waren bei den den Absorptionsgebieten benachbarten Wellenlängen häufig nur außerordentlich gering. Von großem Einfluß auf die Zuverlässigkeit der Resultate war daher die Berücksichtigung der Strahlungsverunreinigungen, die den Intensitäten der einzelnen Wellenlängen in mehr oder weniger großem Anteil beigemengt sind und die im wesentlichen aus dem kurzwelligen Gebiet in der Nachbarschaft des Maximums der Energieverteilungskurven der Strahlungsquelle herrühren. Auch wenn, wie hier, in bekannter Weise ein Glasschirm zum Unterbrechen des Strahlenganges benutzt wird, der den größten Teil der kurzwelligen Strahlung hindurchläßt, ist die dadurch automatisch erzielte Korrektion der durch Verunreinigungen hervorgerufenen Fehler nur eine teilweise. Einmal wirkt im Sinne nicht vollständiger Korrektion das Reflexionsvermögen des Glases, infolge dessen, wenn sich der Schirm im Strahlengang befindet, nicht die volle Intensität der verunreinigenden Strahlung hindurchtritt, und weiterhin ist für einzelne Wellenlängenbereiche, die ebenfalls zu Verunreinigungen beitragen können, die Durchlässigkeit des Glasschirmes nicht mehr vollkommen. Durch vergleichende Messungen der Intensitätsverteilung des Nernstbrenners und Berücksichtigung der Reflexions- und Absorptionsverhältnisse des Glasschirmes ließ sich jedoch der Verlauf des verunreinigenden Strahlungsanteils für den Spektralbereich, über den sich die Untersuchungen der Absorption erstreckten, in befriedigender Weise ermitteln und damit die abgelesenen Durchlässigkeitswerte auf reine Strahlung korrigieren.

Daß die Korrektionen Durchlässigkeitswerte von genügender Genauigkeit lieferten, zeigen die Beispiele der Tabelle 1.

Tabelle 1. Durchlässigkeiten in Prozenten.

Spalte 2 und 3 geben die mit einem Glas- bzw. Metallschirm ermittelten Durchlässigkeiten wieder, wenn außer der Oberflächenreflexion der zu untersuchenden Platten keine weiteren Fehlerkorrektionen angebracht sind. Man erkennt in diesen beiden Spalten die recht erheblichen Abweichungen der einmal mit einem Metall-, das andere Mal mit einem Glasschirm ermittelten Durchlässigkeitswerte voneinander. In Spalte 4 und 5 sind die gleichen Meßergebnisse nach Berücksichtigung der Verunreinigungen noch




Flußspat
Fig. 2. Absorptionskoeffizienten in $cm^{-1}$.

einmal eingetragen. Die durch die Korrektion erreichte gute Übereinstimmung zwischen den mit Glas- bzw. Metallschirm ermittelten Durchlässigkeiten, wie sie aus Spalte 4 und 5 zu ersehen ist, zeigt die Zuverlässigkeit des Verfahrens. Benutzt wurden später die mit Glasschirm ermittelten und korrigierten Werte.

Flußspat. Die Ergebnisse der Untersuchungen über den Einfluß der Temperatur auf den Absorptionskoeffizienten des Flußspats an einer zusammenhängenden Reihe von Wellenlängen sind in Fig. 2 zusammengestellt. Es standen zwei Platten von den Dicken 4,46 und 0,48 mm

zur Verfügung, die bzw. in den Wellenlängenbereichen 8 bis 10 $\mu$ und 10 bis 12,2 $\mu$ benutzt wurden. In der Figur ist der Verlauf der einzelnen Absorptionskoeffizienten in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Die Unsicherheit der einzelnen Werte ist kleiner als 3 %.

Sämtliche Kurven zeigen in ihrem Verlauf ein übereinstimmendes Verhalten: Zu höheren Temperaturen hin wird der Anstieg des Absorptionskoeffizienten immer steiler, im Gebiet der tiefen Temperaturen vermindert sich die Steigung der Kurven gegen die Abszissenachse mehr und mehr, so daß, wenn nicht bei sehr niedrigen Temperaturen abnorme Verhältnisse eintreten, beim absoluten Nullpunkt bei jeder der einzelnen Kurven noch eine mehr oder weniger große Grundabsorption zu erwarten bleibt.

Die von Rubens und Hertz* gemessenen Absorptionskoeffizienten für 12 $\mu$ sind in der Fig. 3 mit Kreuzen eingetragen. Die Lage der

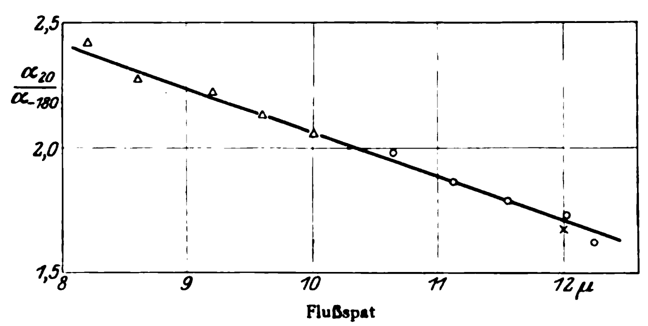



Fig. 3. Temperaturkoeffizient der Absorption.

Kurve zeigt, daß sich die vorliegenden Messungen den älteren gut anschließen. Was die etwas stärkere Krümmung in der Kurvenform der von Rubens und Hertz gemachten Beobachtungen gegenüber den vorliegenden anbetrifft, so würde die Annahme eines $\pm$ 2 % betragenden Fehlers (Rubens und Hertz machen keine Angaben) genügen, um die geringe Abweichung von einer der unserigen ähnlichen Kurvenform zu erklären.

Um nun weiter die Änderung des Temperatureinflusses auf die Absorption bei Annäherung mit der Wellenlänge an das Absorptionsgebiet festzustellen, kann man aus den Kurven der Fig. 3 die Temperaturkoeffizienten der Absorption für die einzelnen Wellenlängen berechnen. Diese Beziehung ist in Fig. 3 wiedergegeben, in der als Ordinaten zwar

* H. Rubens und G. Hertz, Berl. Ber. 1912, S. 256.

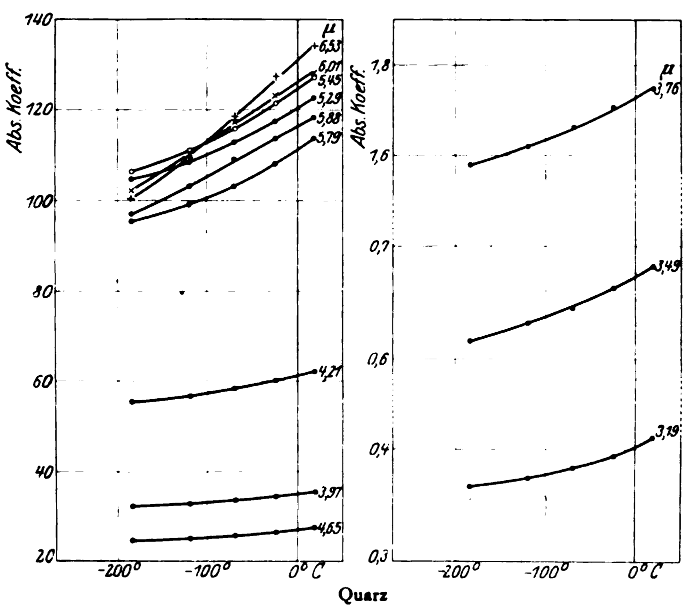
nicht die exakten Temperaturkoeffizienten eingetragen sind, sondern vereinfacht als eine Art mittlerer Wert das Verhältnis $\frac{\alpha_{20}}{\alpha_{-180}}$ des Absorptionskoeffizienten bei Zimmertemperatur zu dem bei der Temperatur der flüssigen Luft. Dieser Quotient gibt den gesuchten Verlauf ebenso gut wieder, wie der eigentliche mittlere Temperaturkoeffizient.

Die einzelnen Kurvenpunkte lassen sich bei Berücksichtigung der vorhandenen Genauigkeit zu einer Geraden verbinden. Dabei sind die an der stärkeren Platte ermittelten Werte mit kleinen Dreiecken, die bei Verwendung der dünneren erhaltenen mit Kreisen bezeichnet. Der aus den Messungen von Rubens und Hertz berechnete Wert des Temperaturkoeffizienten ist mit einem Kreuz bezeichnet; er fügt sich ausgezeichnet in die Reihe der neuen Werte ein. Die Verringerung der Absorption bei abnehmender Temperatur wird also in dem hier untersuchten Gebiete um so geringer, je weiter man mit der Wellenlänge gegen das Absorptionsgebiet hin fortschreitet.

Quarz. Zu den Messungen von Quarz wurden je nach der Wellenlänge drei Platten von den Dicken 6, 1,37 und 0,149 mm benutzt, mit denen die Messungen der Absorptionskoeffizienten über den Bereich von 3 bis 6,5 $\mu$ ausgedehnt werden konnten. Die Ergebnisse sind in Fig. 4 zusammengestellt.

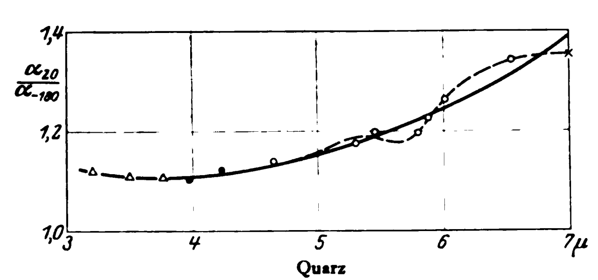
Die Kurven lassen wieder, wie beim Flußspat, mit abnehmender Temperatur eine Abnahme der Neigung gegen die Abszissenachse erkennen, so daß bei einer, wenn erlaubten, glatten Extrapolation der Kurven beim absoluten Nullpunkt bei sämtlichen Kurven eine Grundabsorption zu erwarten bleibt. Dieses Verhalten war bereits von Rubens und Hertz an der von ihnen bei 7 $\mu$ aufgenommenen Kurve beobachtet worden, zeigte sich dann auch bei denjenigen Wellenlängen, die zwischen den einzelnen Reststrahlgebieten liegen im Gegensatz zu den Wellenlängen, die größer als die der Reststrahlen sind (Fig. 1). Je weiter man von der kurzwelligen Seite her an das Absorptionsgebiet vordringt, um so steiler wird der Verlauf der in Fig. 5 wiedergegebenen Kurven, d. h. um so größer wird der Einfluß der Temperatur auf den Absorptionskoeffizienten. Dieser Einfluß, dargestellt wieder durch das Verhältnis der Absorptionskoeffizienten bei Zimmertemperatur und der der flüssigen Luft, ist in Fig. 5 als Funktion der Wellenlänge eingezeichnet. Die mit den Platten verschiedener Stärken erhaltenen Werte sind bzw. durch Dreiecke, Punkte und Kreise wiedergegeben. Außerdem ist bei 7 $\mu$ der aus einer Messung von Rubens und Hertz berechnete Wert mit einem Kreuz eingezeichnet.

Sämtliche Punkte lassen sich bei Berücksichtigung der Meßgenauigkeit von einigen Prozenten durch eine glatte Kurve verbinden. Der Temperaturkoeffizient zeigt bei Quarz in dem untersuchten Gebiete mit Annäherung




Quarz

Fig. 4*. Absorptionskoeffizienten in $cm^{-1}$.




Quarz

Fig. 5. Temperaturkoeffizient der Absorption.

an das Hauptabsorptionsgebiet einen immer steiler werdenden Anstieg während zwischen 3 und 7 $\mu$ ein flaches Minimum angedeutet ist.

Rubens und Hertz haben außer für 7 $\mu$ auch für die Wellenlängen 11, 16,5, 52 und 110 $\mu$ die Abhängigkeit der Absorption von der Temperatur untersucht. Berechnet man aus ihren Ergebnissen für jede Wellenlänge wieder das Verhältnis der Absorptionskoeffizienten bei

* Die Ordinaten für 4,21 und 3,97 $\mu$ sind auf $^1/_{10}$ zu verkleinern.

Zimmertemperatur und der der flüssigen Luft, so ergeben sich die in der Tabelle 2 mit einigen der von uns gefundenen Werte zusammengestellten Werte:

Tabelle 2.

| $\lambda$ in $\mu$ . . . | 3,2 | 4,2 | 5,28 | 6,0 | 7 | 11 | 16,5 | 52 | 110 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\frac{\alpha_{20}}{\alpha_{-180}}$ . . . . | 1,10 | 1,12 | 1,17 | 1,24 | 1,34 | 2,89 | 2,20 | 8,52 | 15,1 |

Berücksichtigt man zunächst nur das kurzwellige Gebiet bis etwa 20 $\mu$, so sieht man, daß hier der Temperatureinfluß auf die Absorption bei längeren Wellen, als die hier untersuchten, mindestens ein Maximum besitzen muß. Die Lage des Maximums bleibt zweifelhaft, es liegt jedoch nahe, anzunehmen, daß der Temperatureinfluß auf die Absorption am größten im Absorptionsgebiet selbst ist. Hierfür spricht der Verlauf der Temperaturkoeffizienten der Reflexion, der, wie besonders Messungen an Ammoniumchlorid zeigten*, bei weitem am größten für die selektiv reflektierten Wellenlängen ist. Der bei Flußspat einerseits und Quarz andererseits entgegengesetzte Verlauf des Temperaturkoeffizienten der Absorption mit der Wellenlänge, welcher für Flußspat in dem Gebiet zwischen 8 und 12,5 $\mu$ mit zunehmenden Wellenlängen sinkt, für Quarz zwischen 4 und 7 $\mu$ dagegen ansteigt, ließe sich im Zusammenhange damit dahin erklären, daß das untersuchte Gebiet bei Flußspat relativ viel weiter von dem zunächst liegenden Absorptionsgebiet (24 $\mu$) entfernt liegt, als dies beim Quarz der Fall ist, bei dem das Gebiet der Hauptabsorption bei etwa 8,6 $\mu$ liegt, dem aber schon einige schwächere Absorptionslinien im Gebiete zwischen 5 und 7 $\mu$ vorangehen. Der Temperatureinfluß auf die Absorption würde danach allgemein in einer gewissen Entfernung von dem ersten Absorptionsgebiet ein Minimum durchlaufen, von dem aus er zu höheren Werten bei Annäherung an die Wellenlänge der selektiven Absorption aufsteigt. Mit den Messungen noch weiter in die Absorptionsgebiete vorzudringen, oder sie auf die Gebiete zwischen den einzelnen Absorptionsgebieten des Quarzes auszudehnen, war vorläufig nicht möglich, da zurzeit Absorptionsplatten von der hierzu nötigen außerordentlich geringen Dicke nicht zu beschaffen waren.

Die Punkte der Temperaturkoeffizienten für Quarz (Fig. 5) zeigen größere Abweichungen von der glatt durchgelegten Kurve, als wie sie bei Flußspat (Fig. 3) zu beobachten sind. Diese größeren Abweichungen

* O. Reinkober, ZS. f. Phys. 3, 321, 1920.

dürften vielleicht nicht so sehr auf größere Unsicherheit der Messungsergebnisse zurückzuführen sein, sondern vielmehr damit zusammenhängen, daß Quarz im Gebiet zwischen 5 und 7 $\mu$ mehrere schwächere Absorptionslinien besitzt, die Nichols an einer 18 $\mu$ starken Absorptionsschicht nachweisen konnte*. Dieser Teil des Absorptionsspektrums zeigt im wesentlichen eine Linie bei 5,3 $\mu$ und eine Gruppe von Linien bei 6,2, 6,6 und 6,7 $\mu$. Verbindet man die Punkte der Fig. 5, so wie es durch die gestrichelte Kurve angedeutet ist, so treten 2 Maxima des Temperatureinflusses auf die Absorption auf, die mit den angegebenen Wellenlängen zusammenfallen, also durch die von Nichols angegebenen Absorptionsmaxima bedingt sein können. Allerdings liegen die Abweichungen der Punkte der Kurve Fig. 5 von den glatten Kurven nahe an der Grenze der Meßungenauigkeiten, so daß die Richtigkeit der Maxima nicht mit voller Sicherheit zu gewährleisten ist. Für eine genauere Untersuchung dieser Einzelheiten müßten wesentlich dünnere Platten benutzt werden, als sie uns jetzt zur Verfügung standen.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft haben wir für Unterstützung mit Apparaten zu danken.

Greifswald, Physikalisches Institut der Universität.

* E. F. Nichols, Wied. Ann. **60**, 401, 1897.

# Die Kinetik der Dissoziation von zweiatomigen Molekülen.

Von **J. Frenkel** und **N. Semenoff** in Leningrad.

(Eingegangen am 16. Februar 1928.)

**Es wird auf Grund des Prinzips des vollständigen Gleichgewichts die relative Rolle der Zusammenstöße und der Wärmestrahlung für die Aktivation der Atome und Moleküle bestimmt. Ferner wird die mit Aktivierung verbundene Reaktion $A_2 = A + A$ in Teilreaktionen zerlegt, die Beziehung zwischen den Geschwindigkeitskoeffizienten der entgegengesetzten Reaktionen auf Grund des erwähnten Prinzips ermittelt und die Kinetik der Gesamtreaktion für ihre Anfangsphase entwickelt. Es wird ebenfalls zum Vergleich die ohne Aktivierung verlaufende Stoßdissoziation und die durch Adsorption bedingte katalytische Dissoziation betrachtet.**

Einleitung. Der Begriff der „aktiven Moleküle“ stammt von Arrhenius. Nach seiner Theorie sind nur solche Moleküle reaktionsfähig die sich in einem besonderen „aktiven“ Zustand befinden, welcher sich von dem gewöhnlichen Normalzustand durch eine gewisse Zusatzenergie unterscheidet. Andererseits hat die Entwicklung der Quantentheorie der Atome und Moleküle zur Aufstellung des Begriffes von „angeregten“ Zuständen geführt, welche durch die Bewegung der äußeren Elektronen auf höheren Quantenbahnen ausgezeichnet sind. Die Identifizierung der „aktiven“ Moleküle im chemischen Sinne mit den „angeregten“ im physikalischen Sinne liegt auf der Hand. Dieser Gedanke, der schon manchmal ausgesprochen wurde, konnte aber nicht streng begründet und bewiesen werden, wegen der Unvollkommenheit unserer Kenntnisse von den angeregten Zuständen der verschiedenen Moleküle, mit welchen die Chemiker am meisten zu tun haben. Wir haben aber jetzt, dank der Arbeiten von J. Franck und seinen Schülern, ziemlich genaue Vorstellungen über die Anregungsvorgänge einer Reihe zweiatomiger Moleküle ($Cl_2$, $Br_2$, $J_2$, $O_2$, $S_2$). Um die Indentität der Anregungsvorgänge mit den Aktivierungsvorgängen festzustellen und auf diese Weise die noch bestehende Lücke zwischen Chemie und Physik zu überbrücken, muß man folglich zunächst die einfachsten chemischen Reaktionen der Dissoziation von zweiatomigen Molekülen untersuchen. Leider ist die Kinetik der Reaktionen vom Typus $A_2 = A + A$ von den Chemikern bisher noch gar nicht untersucht worden. Der eine von uns hat eben diese Frage von der experimentellen Seite in Angriff genommen. Zweck der vorliegenden Arbeit ist, eine Theorie solcher Reaktionen auf Grund physikalischer Vorstellungen und Daten aufzubauen. Wir müssen aber zunächst die Frage nach dem

Mechanismus der Aktivierungsvorgänge näher untersuchen, da hier bisher eine außerordentliche Meinungsverschiedenheit besteht.

§ 1. Mechanismus der Aktivation und der Desaktivation. Es soll also angenommen werden, daß ein aktiviertes Molekül oder Atom mit einem angeregten identisch ist. Der Einfachheit halber wollen wir ein einatomiges Gas betrachten, welches aus normalen Atomen $A$ und angeregten $A'$ (wir beschränken uns im folgenden nur auf einen einzigen, und zwar den niedrigsten Anregungszustand) besteht. Die Anzahl dieser Atome in der Volumeneinheit (Konzentration) sei mit $a$ bzw. $a'$ bezeichnet. Falls wir die statistischen Gewichte der beiden Zustände einander gleich setzen, bekommen wir im Gleichgewichtszustand die folgende Beziehung:

$$a' = a e^{-\frac{E_1}{kT}}, \tag{1}$$

wo $E_1$ die Aktivationsenergie („erste Anregungsstufe") bezeichnet. Der Gleichgewichtszustand ist als Folge von zwei entgegengesetzt gerichteten Aktivations- und Desaktivationsvorgängen zu betrachten nach dem Schema $A \rightleftarrows A'$. Diese Vorgänge lassen sich ferner in zwei Typen einteilen: die optischen, welche unter Absorption bzw. Emission eines Lichtquantes $h\nu = E_1$ stattfinden, und die mechanischen, welche durch Stöße erster bzw. zweiter Art mit irgendwelchen anderen Atomen bedingt werden. Bezeichnet man das stoßende Atom ($A$ oder $A'$) mit $N$, so kann man die mechanischen Aktivations- und Desaktivationsvorgänge durch das vollständigere Schema

$$A + \vec{N} \rightleftarrows A' + N \tag{2}$$

darstellen, während die entsprechenden optischen Vorgänge durch das Schema

$$A + h\nu \rightleftarrows A' \tag{3}$$

ausgedrückt werden können.

Nach dem zuerst von Klein und Rosseland aufgestellten allgemeinen Gleichgewichtsprinzip* müssen im Gleichgewichtszustand die entgegengesetzten Vorgänge jedes einzelnen Typus sich genau kompensieren. Dies bedeutet im betrachteten Falle, daß die Anzahl der „normalen" Atome $A$, welche durch die sie umgebende Wärmestrahlung pro Zeiteinheit angeregt werden ($q_r \cdot a$), und die Anzahl der angeregten Atome, welche in der gleichen Zeit spontan oder durch „Einstrahlung" in den Normalzustand übergehen

* Dieses Prinzip wird gewöhnlich als Prinzip des vollständigen Gleichgewichts (Principle of detailed balancing bei englischen Autoren) bezeichnet.

$(p_r + q_r)\,a'$, einander gleich sein müssen. Hier bedeutet $p_r$ den Einsteinschen Koeffizienten $A$, der bekanntlich gleich dem reziproken Wert der mittleren Lebensdauer $\tau$ des angeregten Zustandes ist. Diese Lebensdauer ist eine dem betreffenden Atom eigentümliche Konstante von der Größenordnung $10^{-8}$ sec, die von der Temperatur und anderen äußeren Bedingungen vollkommen unabhängig ist. Der Koeffizient $q_r$ (bei Einstein $B\,\varrho_\nu$) ist dagegen eine der spektralen Strahlungsdichte ($\varrho_\nu$) proportionale, also von der Temperatur stark abhängige Größe. Der Umstand, daß die Wahrscheinlichkeit der von der Wärmestrahlung erzwungenen Aktivations- und Desaktivationsvorgänge durch denselben Koeffizienten $q_r$ charakterisiert wird, ist eine Folge unserer Annahme über die Gleichheit der statistischen Gewichte des normalen und des angeregten Zustandes.

Wir haben also $q_r a = (p_r + q_r)\,a'$, d. h.

$$q_r = p_r\left(\frac{a}{a'} - 1\right),$$

oder nach (1):

$$q_r = \frac{p_r}{e^{\frac{E_1}{kT}} - 1}. \tag{4}$$

Wir möchten hier auf die Tatsache hinweisen, daß diese Beziehung auch in dem Falle gültig bleibt, daß zwischen $a$ und $a'$ die Gleichgewichtsbeziehung (1) nicht besteht, sofern dabei die Wärmestrahlung die der betrachteten Temperatur entsprechende Intensität und Zusammensetzung hat.

Führt man die den optischen Größen $q_r$ und $(p_r + q_r)$ entsprechenden mechanischen Größen $q_m$ und $p_m$ ein, so ergibt sich

$$q_m a = p_m a'.$$

Es bedeutet hier $q_m$ die Anzahl der aktivierenden Zusammenstöße pro Atom und Zeiteinheit und $p_m$ die entsprechende Anzahl der desaktivierenden Zusammenstöße oder Stöße „zweiter Art“. Falls $a'$ im Verhältnis zu $a$ klein bleibt, kann man setzen $p_m = \gamma x a$, wo $x a a'$ die Anzahl aller Zusammenstöße zwischen $A$ und $A'$ (in der Volumen- und Zeiteinheit) bedeutet, und $\gamma$ die Wahrscheinlichkeit dafür ist, daß das angeregte Atom bei jedem Stoße in den Normalzustand übergeht, wobei seine Zusatzenergie $E_1$ in die kinetische Energie der beiden Atome verwandelt wird. Übergänge mit Lichtausstrahlung können durch Zusammenstöße nicht begünstigt werden, denn sonst sollten, nach dem oben formulierten Gleichgewichtsprinzip, die Zusammenstöße (oder auch bloß die Annäherung) zweier normaler Atome die Anregung des einen von ihnen durch Lichtabsorption begünstigen.

Was den Wahrscheinlichkeitskoeffizienten $\gamma$ anbetrifft, so muß er sicher von der Größenordnung 1 sein; dies bedeutet, daß fast jeder Zusammenstoß eines angeregten Atoms zu seiner Desaktivierung führt.

Der Koeffizient $q_m$ läßt sich ebenfalls in der Gestalt $g x a$ schreiben. Der Wahrscheinlichkeitsfaktor $g$ muß aber sehr klein, und zwar von der Größenordnung $e^{-\frac{E_1}{kT}}$ sein. Dies Resultat wird gewöhnlich in der Weise abgeleitet, daß man auf Grund der Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilung den Bruchteil der Atome ausrechnet, die eine zur Aktivierung hinreichende kinetische Energie ($\geq E_1$) haben. Dasselbe liefert aber unsere Gleichgewichtsbedingung $q_m a = p_m a'$ in Verknüpfung mit der Gleichung (1). Und zwar ergibt sich

$$q_m = p_m e^{-\frac{E_1}{kT}} \tag{5}$$

und folglich $g = \gamma e^{-\frac{E_1}{kT}}$.

Bei nicht zu hohen Temperaturen kann man, sofern $kT$ klein im Vergleich mit der Aktivationsenergie bleibt, die exakte Beziehung (4), welche der Planckschen Strahlungsformel entspricht, durch die angenäherte, dem Wienschen Gesetz entsprechende Beziehung $q_r = p_r e^{-\frac{E_1}{kT}}$ ersetzen. Man hat folglich in dieser Näherung $\frac{q_r}{q_m} = \frac{p_r}{p_m}$. Setzt man hier $p_r = \frac{1}{\tau} \simeq 10^{+8}$ (s. oben) und $p_m \simeq 10^{10}$, was die Stoßzahl (pro Sekunde) für ein Atom bei normaler Temperatur und Druck angibt, so erhält man unter diesen Bedingungen $q_r : q_m = 10^{-2}$. Da $p_r$ weder von der Temperatur noch vom Druck abhängig ist, während $p_m$ der Dichte proportional ist, so sieht man, daß bei den Drucken von der Größenordnung einiger Millimeter $q_r$ und $q_m$ von derselben Größenordnung werden. Bei niedrigeren Drucken tritt die Wärmestrahlung als Anregungsfaktor in den Vordergrund, und dies unabhängig davon, ob das chemische Gleichgewicht schon erreicht worden ist oder nicht, solange die Plancksche Strahlungsverteilung und die Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung, welche der betrachteten Temperatur entsprechen, sich eingestellt haben. Wegen der Kürze der betreffenden Relaxationszeiten muß dies sehr bald erreicht werden.

Durch die angeführte Abschätzung wird der alte Streit zwischen der optischen und mechanischen Aktivationstheorie auf eine äußerst einfache und — wie es scheint — endgültige Weise gelöst, und zwar zugunsten der ersteren für niedrige, und zugunsten der zweiten für höhere Drucke. Tatsächlich sind immer beide Aktivationsvorgänge tätig mit einer vom

Druck und ganz unwesentlich von der Temperatur abhängigen **relativen** Bedeutung.

§ 2. Die mit Aktivation verlaufende Dissoziation. **Nach** J. Franck können die Energieniveaus eines Haloidmoleküls folgendermaßen dargestellt werden. Der Normalzustand des Moleküls $A_2$ beim Fehlen von Schwingungen (die Drehungsbewegung lassen wir ganz außer acht) wird durch das niedrigste Niveau $K$ ausgezeichnet. Dem ersten angeregten Zustand $A_2'$ ebenfalls ohne Schwingung der Atome entspricht ein Energieniveau $L$. Es handelt sich also bei dem Übergange $K - L$ bloß um die Überführung der Elektronen (oder eines Elektrons) auf eine höhere Quantenbahn; die entsprechende Energie wollen wir mit $E_0$ bezeichnen.

Den verschiedenen Schwingungszuständen des normalen (nicht angeregten) Moleküls $A_2$ entspricht das System der Niveaus $K - K'$. Die (unterhalb $L$ liegende) Grenze $K'$, gegen welche sie konvergieren, ergibt die übliche Dissoziationsarbeit $Q = E_{K'} - E_K$, d. h. die Arbeit der Dissoziation des normalen Moleküls in zwei normale Atome $A_2 \longrightarrow A + A$. Den verschiedenen Schwingungszuständen des angeregten Moleküls $A_2'$ entspricht das Niveausystem $LL'$, wobei das Grenzniveau $L'$ denjenigen Zustand charakterisiert, bei welchem das Molekül sich in ein normales und ein angeregtes Atom aufspaltet ($A_2' \longrightarrow A + A'$). Die betreffende Dissoziationsenergie ist folglich gleich $Q' = E_{L'} - E_L$.

Franck hat ferner gezeigt, daß ein nicht angeregtes Molekül, z. B. ein Molekül, das sich im Grundzustand $K$ befindet, nur solches Licht absorbieren kann, dessen Quant $h\nu$ größer als $E_2 = E_0 + Q'$ ist (man erhält also ein kontinuierliches Absorptionsspektrum mit der langwelligen Grenze bei $\nu = \frac{E_0 + Q'}{h}$). Dabei wird das Molekül $A_2$ in ein normales und ein angeregtes Atom nach dem Schema $A_2 \longrightarrow A + A'$ aufgespalten.

Es muß also in einem aus den Molekülen $A_2$ bestehenden Gas unter der Wirkung der Wärmestrahlung stets die Reaktion $A_2 \longrightarrow A + A'$ stattfinden, und zwar mit einer von der Temperatur abhängigen Geschwindigkeit. Im Gleichgewichtszustand muß diese Reaktion durch den entgegengesetzten Vorgang, d. h. die Rekombination von $A$ und $A'$ kompensiert werden, unter Ausstrahlung eines Energiequants $h\nu \geqq E_0 + Q'$. Sofern also bei nicht zu hohen Temperaturen die Mehrzahl der Moleküle sich im Grundzustand $K$ (oder in seiner Nähe) befinden, hat man das folgende Reaktionspaar

$$A_2 + h\nu \rightleftarrows A + A'$$

mit den angeführten Werten von $\nu$.

Dasselbe Reaktionspaar kann offenbar auch unter der Wirkung von Zusammenstößen mit irgendwelchen materiellen Teilchen $N$ auftreten. Und zwar läßt sich die Dissoziation von $A_2$ in $A$ und $A'$ durch einen gewöhnlichen Stoß (erster Art) mit einem Teilchen $\vec{N}$, das relativ zu $A_2$ eine genügend große kinetische Energie hat, erbringen, während die Rekombination von $A$ und $A'$ bei Anwesenheit eines ruhenden Teilchens $N$, das als Rezeptor der frei werdenden Energie wirkt (Dreierstoß zweiter Art), erfolgt. Wir haben also neben dem obigen optischen Reaktionspaar (6) das mechanische Reaktionspaar

$$A_2 + \vec{N} \rightleftarrows A + A' + N.$$

Es können aber noch die folgenden Reaktionen auftreten. Wir stellen uns vor, daß ein Molekül $A_2$ durch Lichtabsorption oder durch einen Stoß erster Art in das untere oder eins der unteren Energieniveaus $LL'$ überführt wird. Ein solches angeregtes Molekül $A_2'$ kann nicht in ein normales und ein angeregtes Atom dissoziieren, wohl aber in zwei normale Atome, welche die frei werdende Energie $E_0 - Q$ in der Form von kinetischer Energie beibehalten. Neben dieser strahlungslosen „spontanen“ Dissozitation des Moleküls $A_2'$ kann die letztere entweder spontan unter Lichtemission, oder durch einen Stoß zweiter Art wieder in den Normalzustand übergehen (die induzierten Übergänge $A_2' \longrightarrow A_2$ können wir bei nicht zu hohen Temperaturen außer acht lassen).

Es sind also bei der Untersuchung der Dissoziation die folgenden Reaktionspaare und Gleichgewichtsrelationen in Betracht zu ziehen:

$$A \rightleftarrows A': \qquad qa = pa', \qquad \text{(I)}$$
$$A_2 \rightleftarrows A_2': \qquad Qb = Pb', \qquad \text{(II)}$$
$$A_2' \rightleftarrows A + \mathfrak{A}: \qquad \alpha_1 b' = \beta_1 a^2, \qquad \text{(III)}$$
$$A_2 + h\nu \rightleftarrows A + A': \qquad \alpha_2 b = \beta_2 aa', \qquad \text{(IV)}$$
$$A_2 + \mathfrak{N} \rightleftarrows A + A' + N: \qquad \alpha_3 bn = \beta_3 aa'n. \qquad \text{(V)}$$

Es bedeuten hier $a, b, a', b', n$ die Konzentrationen (Zahl pro Volumeneinheit) der Teilchen $A, A_2, A', A_2', N$ ($n = a + a' + b + b'$); $q, Q, \alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ sind die Geschwindigkeitskoeffizienten der von links nach rechts und $p, P, \beta_1, \beta_2, \beta_3$ der in umgekehrter Richtung durchlaufenden Reaktionen. Die Reaktionen (I) und (II) umfassen tatsächlich je zwei Reaktionspaare, nämlich die optischen und die mechanischen. Für die nachfolgenden Rechnungen ist es aber nicht notwendig, diesen Umstand ausdrücklich zu betonen; es ist einfach $p = p_r + p_m$, $q = q_r + q_m$ und dementsprechend $P = P_r + P_m$ und $Q = Q_r + Q_m$ zu setzen. Es sei bemerkt,

daß der Koeffizient $P_r$ nicht gleich der reziproken mittleren Lebensdauer $\tau_b$ des angeregten Moleküls ist, denn es sind die beiden Vorgänge $A_2' \longrightarrow A_2$ und $A_2' \longrightarrow A + \vec{A}$ möglich.

Bezeichnet man die relative Wahrscheinlichkeit dieser Vorgänge mit $\varphi$ bzw. $1 - \varphi$, so gilt:

$$P_r = \frac{\varphi}{\tau_b}, \quad \alpha_1 = \frac{1-\varphi}{\tau_b}. \tag{6}$$

Neben den schon oben aufgestellten Beziehungen (4) und (5), die wir jetzt (näherungsweise) in der Form

$$q = p e^{-\frac{E_1}{kT}},$$

zusammenfassen wollen, gilt nun die analoge Relation:

$$Q = P\frac{b'}{b} = P e^{-\frac{E_2'}{kT}} \tag{7}$$

wo $E_2'$ eine gewisse zwischen $E_0$ und $E_0 + Q'$ liegende Energie bedeutet, und $P$ nach der Formel

$$P = \frac{\varphi}{\tau_b} + \gamma_1 y' n \tag{7a}$$

zu bestimmen ist; hier ist $y'n$ die Anzahl der Zusammenstöße eines Moleküls $A_2'$ in der Zeiteinheit und $\gamma_1$ die Wahrscheinlichkeit dafür, daß durch einen solchen Stoß die Reaktion $A_2' \longrightarrow A_2$ tatsächlich hervorgebracht wird. Um die den Formeln (6) und (7) entsprechenden Beziehungen zwischen den Koeffizienten $\alpha$ und $\beta$ zu erhalten, bemerken wir, daß im Gleichgewichtszustand neben den Relationen $\frac{a'}{a} = e^{-\frac{E_1}{kT}}$ und $\frac{b'}{b} = e^{-\frac{E_2'}{kT}}$ noch die Relation

$$\frac{a^2}{b} = L f e^{-\frac{Q}{kT}} \tag{8}$$

bestehen muß, wo der Koeffizient $f$ nach der bekannten thermodynamischen Gleichung

$$\ln\left(\frac{x^2}{1-x^2} P\right) = -\frac{Q}{kT} + f$$

bestimmt wird; es bedeuten ferner $x$ den Dissoziationsgrad $= \frac{a}{b}$, $P$ den Druck in Atmosphären und $L$ die Loschmidtsche Zahl ($= 3{,}24 \cdot 10^{19}$).

Daraus folgt

$$\alpha_1 = \beta_1 \frac{a^2}{b'} = \beta_1 \frac{a^2}{b} e^{+\frac{E_2'}{kT}} = \beta_1 L f e^{\frac{E_2' - Q}{kT}}; \tag{9}$$

ferner

$$\alpha_2 = \frac{\beta_2 a a'}{b} = \gamma_2 \frac{x a^2}{b} e^{-\frac{E_1}{kT}} = \gamma_2 x L f e^{-\frac{E_1 + Q}{kT}}, \tag{10}$$

wo $x = \sqrt{2}\pi\sigma^2 u$ die Anzahl der Zusammenstöße zwischen $A$ und $A'$ für die Konzentrationseinheit ($a = a' = 1$) bedeutet, und $\gamma_2$ die Wahrscheinlichkeit dafür, daß bei einem solchen Zusammenstoß die beiden Teilchen rekombinieren ($A + A' \longrightarrow A_2 + h\nu$); schließlich hat man:

$$\alpha_3 = \beta_3 \frac{a a' n}{b n} = \gamma_3 z n_0 f e^{-\frac{E_1 + Q}{kT}}. \tag{11}$$

Es bedeutet hier $z$ die Anzahl der Dreierstöße zwischen $A$, $A'$ und $N$ (bei der Konzentrationseinheit) mal ihrer Dauer $\Theta$ ($x = 2n^2\sigma^4 u^2 \Theta$, falls die effektiven Durchmesser aller Teilchen $\sigma$ und ihre mittleren Geschwindigkeiten $u$ als gleich angenommen werden); $\gamma_3$ ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß bei einem der beobachteten Zusammenstöße die Reaktion $A + A' + N \longrightarrow A_2 + \vec{N}$ eintritt.

Die angeführten Reaktionspaare sind als die wichtigsten Teilreaktionen zu betrachten, aus welchen sich das einfachste chemische Reaktionspaar

$$A_2 \rightleftarrows A + A$$

tatsächlich zusammensetzt *. Um die Kinetik des Dissoziationsvorgangs zu ermitteln, müssen wir die Kinetik dieser Teilreaktionen einzeln betrachten (selbstverständlich unter Berücksichtigung des zwischen ihnen bestehenden Zusammenhanges). Die oben auf Grund des vollständigen Gleichgewichtsprinzips und der thermodynamischen Bedingungen für das chemische Gleichgewicht aufgestellten Beziehungen zwischen den Geschwindigkeitskoeffizienten der entgegengesetzten Teilreaktionen bleiben, wie schon oben erwähnt wurde, auch beim Fehlen des chemischen Gleichgewichtes, also im Gebiet der Kinetik, gültig, sofern dabei die der betrachteten Reaktionstemperatur entsprechende Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung und Intensität der Wärmestrahlung mit genügender Annäherung realisiert werden.

Die kinetischen Differentialgleichungen für $b$ und $b'$ lauten:

$$\left.\begin{aligned} \frac{db'}{dt} &= Qb - (\alpha_1 + P)b' + \beta_1 a^2, \\ \frac{db}{dt} &= -(Q + \alpha_2 + \alpha_3 n)b + P_r b' + \beta_2 a a' + \beta_3 a a' n. \end{aligned}\right\} \tag{12}$$

Ähnliche Gleichungen bestehen für $a$ und $a'$. Wir werden sie aber nicht aufschreiben, denn wir wollen uns nur auf die Untersuchung der Anfangs-

* Strenggenommen müßte man die Dissoziation von angeregten Molekülen $A_2'$ durch Stöße erster Art berücksichtigen. Eine einfache Rechnung zeigt aber, daß die Wahrscheinlichkeit einer solchen „zweistufigen" Dissoziation relativ sehr gering ist.

phase der Reaktion $A_2 \longrightarrow A + A$ beschränken*. Da die entsprechenden Anfangswerte von $a$ und $a'$ sehr klein sind, so kann man sie einfach weglassen, wobei die obigen Gleichungen sich auf

$$\left.\begin{aligned} \frac{db'}{dt} &= -(P+\alpha_1)b' + Qb, \\ \frac{db}{dt} &= -(Q+\alpha_2+\alpha_3 n)b + Pb' \end{aligned}\right\} \qquad (12\text{a})$$

reduzieren. Die Zahl $n$ kann man hier ebenfalls als konstant behandeln, und zwar gleich $b_0$, d. h. gleich der **ursprünglichen** Konzentration der Moleküle $A_2$ setzen.

Die Integration der Gleichungen (12a) liefert:

$$b = C_1 e^{-K_1 t} + C_2 e^{-K_2 t}, \qquad (13)$$

wo $K_1$ und $K_2$ die beiden Wurzeln der quadratischen Gleichung

$$\begin{vmatrix} Q, & K - P - \alpha_1 \\ K - Q - \alpha_2 - \alpha_3 n, & P \end{vmatrix} = 0$$

darstellen und die Konstanten $C_1$ und $C_2$ aus den Anfangsbedingungen $b = b_0$ und $b' = 0$ für $t = 0$ zu bestimmen sind. Da $P$ und $\alpha_1$ sehr groß gegenüber $Q$, $\alpha_2$ und $\alpha_3 n$ sind [dies folgt unmittelbar aus den Formeln (7), (10) und (11), siehe unten], so kann man mit genügender Annäherung setzen:

$$K_1 \simeq P + \alpha_1, \quad K_2 \sim \alpha_1 Q/P + \alpha_2 + \alpha_3 n = \alpha_2 + \alpha_3 n + \alpha_1 e^{-\frac{E_2'}{kT}}. \qquad (13\text{a})$$

Man hat also $K_1 \gg K_2$ und, wie leicht zu ersehen ist, $C_1 \ll C_2$. Das erste Glied auf der rechten Seite von (13) kann folglich weggelassen werden; es entspricht der Einstellung des Gleichgewichts $A_2 \rightleftarrows A_2'$, die außerordentlich rasch geschieht im Vergleich mit dem Ablauf des eigentlichen Dissoziationsprozesses (sofern die obige Voraussetzung über die Größe von $P$ und $\alpha_1$ zutrifft). Der Gang dieses Prozesses läßt sich also näherungsweise durch die Formel

$$b = b_0 e^{-K_2 t} \qquad (14)$$

beschreiben, und zwar für solche Zeiträume, in welchen die in (12) weggelassenen quadratischen Glieder genügend klein bleiben.

Die obige Formel ist der typische Ausdruck einer monomolekularen Reaktion mit der Geschwindigkeit $K_2$. Setzt man für $\alpha_2$ und $\alpha_3$ die

* Wir denken uns z. B., daß das betrachtete Gas sich auf einer niedrigen Temperatur $T_0$ befindet und dann plötzlich auf eine sehr hohe Temperatur $T$ erhitzt wird. Zu bestimmen ist der Gang der chemischen Reaktion von diesem Zeitpunkt an.



durch (10) und (11) bestimmten Temperaturfunktionen ein, so wird mit der Abkürzung

$$E_1 + Q = E_2: \tag{15}$$

$$K_2 = \alpha_1 e^{-\frac{E_2'}{kT}} + (\gamma_2 x + \gamma_3 z n) L f e^{-\frac{E_2}{kT}}. \tag{15a}$$

Es bedeutet dabei $\alpha_1$ eine Konstante von der Größenordnung $10^8$ [nach (6)], und $\gamma_2 x + \gamma_3 z$ eine von der Temperatur fast unabhängige Größe, die sich leicht abschätzen läßt, falls man $\gamma_2 \simeq \gamma_3 \simeq 1$ setzt. Wir können ferner den Unterschied zwischen den Energien $E_2$ und $E_2'$ vernachlässigen und sie einfach als die Aktivationsenergie im Arrheniusschen Sinne definieren. Man erhält dann bei $T \simeq 1000$ mit $x \simeq \sigma^2 u = 10^{-16} \cdot 10^5 = 10^{-11}$, $z = x \sigma^2 u \Theta \simeq 10^{-11} \cdot 10^{-11} \cdot 10^{-13} = 10^{-35}$, $L \simeq 10^{19}$ und $f \simeq 1$:

$$K_2 \simeq 10^8 e^{-\frac{E_2}{kT}},$$

d. h. $K_2$ reduziert sich praktisch auf das von der Konzentration unabhängige erste Glied von (15a)*.

§ 3. Dissoziation ohne Aktivierung. Wir haben im vorigen Paragraphen die Möglichkeit außer acht gelassen, daß die Dissoziation eines Moleküls ohne vorläufige Aktivierung unter der Wirkung eines Stoßes erster Art in zwei normale Atome stattfindet. Wir wollen nun das entsprechende Reaktionspaar

$$A_2 + \vec{N} \rightleftarrows A + A + N$$

kurz betrachten. Es wird im Gleichgewichtszustand:

$$\alpha_4 b n = \beta_4 a^2 n, \tag{16}$$

d. h.

$$\alpha_4 = \beta_4 \frac{a^2}{b} = \gamma_4 z f L e^{-\frac{Q}{kT}}. \tag{16a}$$

Die Gleichung der Kinetik dieser Reaktion bei der Anfangsbedingung $a = 0$ lautet in angenäherter Form, falls man $n \simeq b$ setzt und die vorher betrachteten Reaktionen außer acht läßt:

$$\frac{db}{dt} = -\alpha_4 n b \simeq -\alpha_4 b^2.$$

Wir haben es also jetzt strenggenommen mit einer bimolekularen Reaktion zu tun. Der Geschwindigkeitskoeffizient $-\frac{1}{b}\frac{db}{dt} = \alpha_4 n \simeq \alpha_4 b$

---

* Das zweite Glied nimmt mit der Konzentration zu; es entspricht folglich strenggenommen einer Reaktion höherer Ordnung.

wird der Größenordnung nach bestimmt durch die Formel $10^3 e^{-\frac{Q}{kT}} P_b$, wo $P_b$ den Druck des $A_2$-Gases (in Atmosphären) bedeutet. Bei dieser Abschätzung haben wir, wie früher, $\gamma \simeq 1$ angesetzt.

Es sei bemerkt, daß der umgekehrte Vorgang der Assoziation $A + A + N \rightarrow A_2 + \vec{N}$ durch Dreierstöße bedingt wird und ohne jede Aktivation mit einer von der Temperatur fast unabhängigen Geschwindigkeit verlaufen muß.

Es ist ferner die merkwürdige Tatsache zu beachten, daß ein Zusammenstoß von $A_2$ mit einem Teilchen $N$, dessen kinetische Energie der Dissoziationsarbeit $Q$ gleich oder größer ist, nur sehr selten zu einer wirklichen Dissoziation von $A_2$ in $A + A$ führt. Bezeichnet man die Wahrscheinlichkeit dieser Dissoziation (d. h. den Bruchteil der effektiven Zusammenstöße) mit $\psi$, so wird

$$\alpha_4 b n = \psi y b n e^{-\frac{Q}{kT}},$$

wo $n e^{-\frac{Q}{kT}}$ die Anzahl der $N$ Teilchen mit einer Energie $\geqq Q$ und $yn$ die Anzahl der Zusammenstöße eines Moleküls $A_2$ in der Zeiteinheit ($y \simeq \sigma^2 u$) bedeutet. Aus dem Vergleich dieser Formel mit (16) folgt:

$$\psi = \gamma_4 \frac{z f n_0}{y} < \frac{z f n_0}{y} = \frac{10^{-35} \cdot 10^{19}}{10^{-11}} = 10^{-5}.$$

Dies Resultat hängt offenbar damit zusammen, daß es fast unmöglich ist, ein Molekül durch Vermehrung der kinetischen Energie der beiden Atomrümpfe zu dissoziieren. Diese kinetische Energie verwandelt sich in die Energie der Elektronen, die schließlich auf höhere Quantenbahnen übergehen. Es ist also leichter, durch Zusammenstoß ein Molekül $A_2$ in einen angeregten Zustand zu bringen, als es zu dissoziieren.

§ 4. Die Katalyse. Wir wollen im Anschluß an Polanyi* die folgenden vereinfachenden Annahmen machen:

1. Die Moleküle $A_2$ werden von den Gefäßwänden gar nicht adsorbiert.

2. Ein Molekül $A_2$ kann bei einem Zusammenstoß mit der Wand entweder reflektiert werden oder mit einem Wandmolekül $M$ nach dem Schema $A_2 + M \rightarrow [AM] + A$ reagieren.

Wir werden uns dabei vorstellen, daß das frei werdende Atom praktisch immer reflektiert wird (d. h. in die Gasphase übergeht)**. Das sich mit $M$ vereinigende Atom werden wir als adsorbiertes $A$-Atom behandeln und

* ZS. f. Elektrochem. **27**, 142, 1921.

** Wir sind zu den obigen Vorstellungen ohne Kenntnis der zitierten Arbeit gelangt.

die Energie $D$ der Reaktion $A + M \rightarrow [AM]$ als die Adsorptionsenergie bezeichnen.

3. Bei einem Zusammenstoß eines freien Atoms $A$ mit der Wandoberfläche kann sich ebenfalls die Verbindung $[AM]$ bilden, d. h. die Reaktion $A \rightarrow [A]$ auftreten.

Wir können also den Adsorptionsvorgang durch die folgenden zwei Reaktionsgleichungen schematisieren:

$$A_2 + \text{Wand} = A + [A],$$
$$A + \text{Wand} = [A].$$

Es sollen $a$ und $b$ ihre frühere Bedeutung beibehalten. Die Anzahl der durch die ganze Wandoberfläche $S$ adsorbierten $[A]$-Atome werden wir mit $[a]$ bezeichnen. Die Anzahl der Vorgänge $A_2 + \text{Wand} \rightarrow A + [A]$ in der Zeiteinheit läßt sich durch das Produkt $\alpha_5 b (S - s.[a])$ darstellen, wo $s.[a]$ den durch die adsorbierten Atome bedeckten Teil von $S$ bedeutet.

Die entsprechende Anzahl der entgegengesetzten Vorgänge, bei welchen ein Molekül $A_2$ durch Zusammenstoß von $A$ mit $[A]$ gebildet wird, ist gleich der Zahl solcher Zusammenstöße $\frac{1}{2} a . us . [a]$ ($u$ Normalkomponente der Geschwindigkeit von $A$) mal der Wahrscheinlichkeit $\gamma_5$ dafür, daß ein Zusammenstoß zu einer wirklichen Vereinigung der beiden Atome führt.

Dies gibt für den Gleichgewichtszustand die Gleichung:

$$\alpha_5 b (S - s.[a]) = \tfrac{1}{2} \gamma_5 u a s . [a]. \tag{17}$$

Hier kann man

$$\sigma . [a] = S \Big/ \left(1 + \frac{1}{u \tau a s}\right)$$

und $\tau = \tau_0 e^{\frac{D}{kT}}$ setzen, wo $\tau$ die mittlere Zeit ist, die ein Atom $A$ im adsorbierten Zustand bleibt*. Daraus folgt:

$$\alpha_5 = \frac{\gamma_5 u^2 a^2 \tau_0 s}{2 b} e^{\frac{D}{kT}} \tag{18}$$

oder wegen $\frac{a^2}{b} = L f e^{-\frac{Q}{kT}}$:

$$\alpha_5 = \tfrac{1}{2} \gamma_5 u^2 s \tau_0 L f e^{-\frac{Q-D}{kT}}. \tag{18a}$$

Setzt man hier $u \cong 10^5$, $s \cong 10^{-16}$, $\tau_0 \cong 10^{-13}$ (Schwingungsdauer eines adsorbierten Atoms), $L \cong 10^{19}$ und $f \cong 1$ ein, so wird

$$\alpha_5 \cong e^{-\frac{Q-D}{kT}}. \tag{18b}$$

* Vgl. J. Frenkel, ZS. f. Phys. **26**, 117, 1924.

Was das Reaktionspaar $A \rightleftarrows [A]$ anbetrifft, so hat man im Gleichgewichtszustand

$$\alpha_6 a = \beta_6 \cdot [a] = \frac{1}{\tau}[a],$$

wobei nach der schon zitierten Arbeit

$$[a] = \frac{S/s}{1 + \frac{1}{u \tau a s}}$$

oder

$$a = \frac{[a]}{(S - s \,.\, [a])\, u \tau} \tag{19}$$

ist. Daraus folgt

$$\alpha_6 = n\,(S - s \,.\, [a]). \tag{19 a}$$

Vernachlässigt man die in der Gasphase stattfindenden Vorgänge, so lauten die Differentialgleichungen der Kinetik der oben betrachteten Reaktionen mit Rücksicht auf (19 a):

$$V \frac{d b}{d t} = -\alpha_5 b\,(S - s \,.\, [a]) + \beta_5 a \,.\, [a], \tag{20}$$

$$\frac{d}{dt}[a] = +\alpha_5 b (S - s \,.\, [a]) + u\,(S - s \,.\, [a])\, a - \frac{1}{\tau}[a], \tag{20 a}$$

wo $V$ das Volumen der Gasphase bedeutet; es gilt ferner die Beziehung

$$[a] + V a + 2\, b V = 2\, b_0 V = \text{const.} \tag{20 b}$$

Bei kleinen Werten von $a$ reduziert sich die Gleichung (20) auf

$$V \frac{d b}{d t} = -\alpha_5 b\,(S - s \,.\, [a]),$$

während die zwei anderen unverändert bleiben müssen. Da ihre Integration sich ziemlich umständlich gestaltet, wollen wir uns auf eine angenäherte Abschätzung der Geschwindigkeit der katalytischen Reaktion beschränken für die folgenden zwei Grenzfälle:

1. $s \,.\, [a] \ll S$ (schwache Adsorption). Dann wird

$$-\frac{d b}{d t} = \alpha_5 \frac{S}{V} b,$$

d. h. nach (18 b)

$$-\frac{1}{b}\frac{d b}{d t} \simeq \frac{S}{V} e^{-\frac{Q - D}{k T}}. \tag{21}$$

2. $S - s \,.\, [a] \ll S$ (starke Adsorption). In diesem Fall kann man annehmen, daß die beiden Reaktionen $A \rightleftarrows [A]$ stets im Gleichgewicht

bleiben, und dementsprechend $S - s.[a] = \frac{S}{u \tau a s}$ setzen. Nun ist wegen $a < b_0$, $S - s[a] > \frac{S}{u \tau b_0 s}$ und folglich

$$\left| \frac{1}{b} \frac{db}{dt} \right| > \alpha_5 \frac{S}{u \tau b_0 s} \cong \frac{S}{u \tau_0 b_0 s} e^{-\frac{Q}{kT}}.$$

Setzt man hier die vorhergehenden Werte von $u$, $\tau_0$ und $s$ ein, so wird bei $b_0 \cong 10^{19}$ (was dem Atmosphärendruck entspricht) und $S \cong 1$:

$$\left| \frac{1}{b} \frac{db}{dt} \right| > 10^5 e^{-\frac{Q}{kT}}.$$

Diese Geschwindigkeit bleibt also stets viel größer als die Geschwindigkeit der ohne Aktivation verlaufenden Volumreaktion beim Atmosphärendruck ($10^3 e^{-\frac{Q}{kT}} P_b$, $P_b = 1$).

Es sei zum Schluß bemerkt, daß die Reaktion $[A] + A = A_2$ nach dem oben geschilderten Mechanismus einen negativen Temperaturkoeffizienten hat.

§ 5. **Vergleich der verschiedenen Reaktionstypen.** Wir wollen hier nochmals die Formeln für die Anfangsgeschwindigkeit $K_2 = w$ der drei oben betrachteten Reaktionstypen aufschreiben:

I. Die mit Aktivierung verlaufende Gasreaktion:

$$w_{\mathrm{I}} = \gamma_3 x L f e^{-\frac{E_2}{kT}} b.$$

II. Gasreaktion ohne Aktivierung:

$$w_{\mathrm{II}} = \gamma_4 z f L e^{-\frac{Q}{kT}} b^2.$$

III. Katalytische Reaktion:

$$w_{\mathrm{III}} = \frac{S}{2V} \gamma_5 u^2 s \tau_0 L f e^{-\frac{Q-D}{kT}} b.$$

Setzt man hier $\gamma_2 = \gamma_4 = \gamma_5 = \frac{S}{V} = 1$, so wird:

$$\frac{w_{\mathrm{II}}}{w_{\mathrm{I}}} = \frac{z}{x} e^{\frac{E_2 - Q}{kT}} L p_b, \quad \frac{w_{\mathrm{III}}}{w_{\mathrm{II}}} = \frac{u^2 s \tau_0}{z L p_b} e^{\frac{D}{kT}}, \quad \frac{w_{\mathrm{III}}}{w_{\mathrm{I}}} = \frac{u^2 s \tau_0}{x} e^{\frac{D + E_2 - Q}{kT}},$$

wo $p_b = \frac{b}{n_0}$ den Druck der $A_2$-Moleküle in Atmosphären bei $T = 273$ bedeutet. Mit den schon benutzten Zahlenwerten:

$$x = 10^{-11}, \quad z = 10^{-35}, \quad u^2 s \tau_0 = 10^{-19}, \quad L \cong 10^{-19}$$

bekommen wir:

$$\frac{w_{II}}{w_I} = 10^{-5} p_b e^{\frac{E_2 - Q}{kT}}, \quad \frac{w_{III}}{w_{II}} = \frac{10^{-3} e^{\frac{D}{kT}}}{p_b}, \quad \frac{w_{III}}{w_I} = 10^{-8} e^{\frac{D + E_2 - Q}{kT}}.$$

Nimmt man $\frac{E_2 - Q}{kT} \cong 10$ und $p_b = 1$ (d. h. $E_2 - Q = 10$ kcal/Mol bei $T = 500$ oder $E_2 - Q = 20$ kcal/Mol bei $T = 1000$), ferner $\frac{D}{kT} \cong 6$ und $\frac{D + E_2 - Q}{kT} = 16$, so ergibt sich: $w_I \cong w_{II} \cong w_{III}$. Hat man also $D > 6000$ und $E_2 - Q > 10\,000$ cal, so wird bei $T = 500^0$ die katalytische Reaktion die Hauptrolle spielen. Mit steigender Temperatur muß sie in den Hintergrund treten, ebenso wie die zweite Reaktion mit abnehmendem Druck.

Wir wollen beispielsweise einige von uns berechnete Werte von $w = \frac{1}{b}\frac{db}{dt}$ für die Dissoziation von $J_2$ und $Br_2$ anführen. In den beiden Fällen wird $\gamma = 1$, $s = 9 \cdot 10^{-16}$, $\tau_0 = 10^{-13}$, $\Theta = 10^{-13}$ und $D = 20\,000$ cal gesetzt (der genaue Wert von $D$ ist unbekannt).

Dies gibt für $J_2$ bei Atmosphärendruck, mit $E_2 = Q + E_1 = 35\,000 + 23\,000 = 58\,000$ cal, $Q = 35\,000$, $Q - D = 15\,000$ und $f \cong 15 - 20$:

| | $T = 500$ | 1000 | 2000 |
|---|---|---|---|
| $w_I$ . . . . . . . | $10^{-13}$ | 0,1 | $10^5$ |
| $w_{II}$ . . . . . . . | $6 \cdot 10^{-7}$ | 6 | $10^4$ |
| $w_{III}$ . . . . . . . | $10^{-4}$ | 0,1 | $3 \cdot 10^2$ |

Für $Br_2$ erhalten wir mit $E_2 = Q + E_1 = 56\,000$, $Q = 46\,000$, $Q - D = 26\,000$ und $f = 100$:

| | $T = 500$ | 1000 | 2000 |
|---|---|---|---|
| $w_I$ . . . . . . . | $10^{-9}$ | 1 | $10^6$ |
| $w_{II}$ . . . . . . . | $16 \cdot 10^{-9}$ | 0,16 | $16 \cdot 10^3$ |
| $w_{III}$ . . . . . . . | $10^{-6}$ | 0,1 | 2 |

Leningrad, Physik.-Techn. Röntgeninstitut, Febr. 1928.

# Zur Theorie der Streuung von langsamen Elektronen.

Von **J. Holtsmark** in Trondhjem.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 27. Februar 1928.)

Die Berechnung der Streuung von Elektronen an Argon nach den früher entwickelten Methoden gibt eine Kurve für den Wirkungsquerschnitt bei kleinen Elektronengeschwindigkeiten, die den experimentellen Kurven weitgehend ähnlich ist. Insbesondere erhält man das Minimum der Streuung, die genaue Lage des Minimums läßt sich jedoch erst bestimmen, wenn das Atomfeld besser bekannt sein wird. Die analoge Berechnung an Neon gibt keine so gute Übereinstimmung, jedoch ist das Auftreten des Minimums eine allgemeine Erscheinung an den zentralsymmetrischen Atomen, in Übereinstimmung mit den letzten experimentellen Ergebnissen von Brüche.

§ 1. Einleitung. In einer früheren Arbeit haben H. Faxén und der Verfasser* gezeigt, wie man die Streuung eines Elektronenstrahles an Atomen nach der Schrödingerschen Wellenmechanik mit guter Annäherung quantitativ berechnen kann, wenn das Atomfeld bekannt ist. Die Rechnung wurde zunächst nur für die zentralsymmetrischen Atome durchgeführt, weil für diesen Zweck z. B. die Edelgasatome angenähert als zentralsymmetrisch angesehen werden können**. An einigen einfachen Beispielen wurde gezeigt, daß es möglich ist, das Verschwinden der Streuung bei kleinsten Elektronengeschwindigkeiten (Ramsauereffekt) zu erklären, wenn das Kraftfeld des Atoms gewisse Bedingungen erfüllt. Inzwischen sind neue Versuche von Brüche*** veröffentlicht, wo die Streuung an Edelgasatomen bis zu Geschwindigkeiten unterhalb 1 Volt gemessen ist; diese Versuche bestätigen das sehr interessante Resultat von Rusch****, daß das Minimum der Streuung bei Argon nicht bei der Elektronengeschwindigkeit Null, sondern bei etwa 0,7 Volt liegt. Ich möchte im folgenden zeigen, wie man nach den in der früheren Arbeit entwickelten Gesichtspunkten, die Streuung an Argon berechnen kann. Es ergibt sich so eine in einem gewissen Sinne befriedigende Übereineinstimmung mit den Daten von Rusch und Brüche. Andererseits ist auch eine deutliche Differenz zwischen Berechnung und Versuch vorhanden, die wahrscheinlich auf die ungenügende Kenntnis des Atomfeldes zurückgeführt werden kann.

---

* H. Faxén und J. Holtsmark, ZS. f. Phys. **45**, 307, 1927. (Im folgenden mit I bezeichnet.)

** Vgl. A. Unsöld, Ann. d. Phys. **82**, 355, 1927.

*** E. Brüche, ebenda **84**, 279, 1927.

**** M. Rusch, Phys. ZS. **26**, 748, 1925.

An dieser Stelle seien einige Worte über die in der Literatur gebräuchliche Unterscheidung zwischen Absorption, Reflexion und Diffusion gesagt. Nach P. Lenard ist die Absorption eine mit Geschwindigkeitsänderung verbundene Beeinflussung des Elektronenstrahles, während die Reflexion eine nach allen Richtungen gleich wahrscheinliche Streuung ohne große Geschwindigkeitsänderung, und die Diffusion eine Reflexion mit Bevorzugung einer bestimmten Richtung bedeuten. Nach unserer, auf den Vorstellungen der Quantenmechanik gegründeten Auffassung ist die Absorption ein im Franck-Bornschen Sinne unelastischer Stoß, der mit einer Anregung oder Geschwindigkeitsänderung des angestoßenen Atoms verbunden ist, während die beiden anderen Arten eine Streuung analog der Lichtzerstreuung darstellen. Von diesen ist wieder die Reflexion eine Beugung nullter Ordnung, und die Diffusion eine Beugung erster oder höherer Ordnung. Bei den kleinsten Elektronengeschwindigkeiten ist die Beugung erster Ordnung nach Versuchen von Lenard, Ramsauer und Zachmann* verschwindend klein, in der Tat ist sie unterhalb etwa 5 Volt nicht mehr meßbar. Wir kommen hierauf in § 6 zurück.

§ 2. Methode. Es soll zunächst eine kurze Übersicht über die Methode gegeben werden (siehe auch in I). Wir setzen das Problem folgendermaßen an. Ein Elektronenstrom sei als ebene Welle

$$\psi = a_0 e^{ikx} e^{i\omega} \tag{1}$$

gegeben, mit

$$k^2 = \frac{4\pi^2}{\lambda^2} = \frac{8\pi^2 m}{h^2} \cdot W_0. \tag{2}$$

$\lambda$ ist die Wellenlänge, $W_0$ die Energie, $m$ die Masse des Elektrons und $h$ die Plancksche Konstante. Wir idealisieren dadurch die Verhältnisse in dem Experiment von Ramsauer bedeutend, offenbar aber nur in einer Richtung, die prinzipiell mit beliebiger Annäherung erreicht werden kann. Wir lassen diese Welle an einem Kraftfeld $V(r)$ vorbeistreichen, das der Einfachheit halber um den Koordinatenanfangspunkt zentralsymmetrisch sein soll, und suchen die von diesem Kraftfeld gebeugte Strahlung. Anders ausgedrückt, wir suchen eine Lösung der für unser System Kraftfeld-Elektron bestehenden Schrödingergleichung, die für $x = \infty$ in die ebene Welle übergeht und den bekannten Randbedingungen ($\psi$ überall endlich) genügt. Offenbar dürfen wir dies nur bei einer so schwachen Streuung tun, daß jedes Streuzentrum die Intensität der Welle

* E. Zachmann, Ann. d. Phys. 84, 20, 1927. (Weitere Literatur s. dort.)

nur unmerklich ändert, und daß die einzelnen Streuzentra nicht miteinander interferieren. Beides ist in den Versuchen erfüllt. Wir machen also das Problem zu einem 3-dimensionalen, was nach Unsöld (l. c.) berechtigt ist. Die bei einer genauen Untersuchung nicht zu vernachlässigende Rückwirkung des Elektrons auf das Atom wollen wir durch Einführung einer Polarisationsenergie berücksichtigen; als Maß für die Polarisierbarkeit wählen wir den aus optischen Daten bekannten Wert. Die Differentialgleichung für die Wellenfunktion $\psi$ $(x, y, z)$ des freien Elektrons lautet sodann

$$\Delta \psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(W_0 + eV)\psi = 0. \tag{3}$$

Hier ist $-V$ $(x, y, z)$ das mittlere Potential des Atoms auf das Elektron einschließlich der Polarisationsenergie, $W_0$ die Energie des Elektrons. Wir wollen

$$\left.\begin{aligned} r &= a\varrho, \\ \Phi &= V\cdot\frac{a}{e}, \\ a &= \frac{h^2}{4\pi^2 m e^2}, \\ 2W_0 &= \frac{a}{e^2}\cdot p^2 \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

setzen und erhalten

$$\Delta \psi + (p^2 + 2\Phi)\psi = 0, \tag{5}$$

wo der Operator $\Delta$ in bezug auf $\varrho\vartheta\varphi$ zu verstehen ist.

Das vollständige System der rotationssymmetrischen Eigenfunktionen, das zu dieser Differentialgleichung gehört, kann folgendermaßen geschrieben werden*:

$$\psi_m(\varrho, \vartheta) = [a_n f_n + a_{-n-1} f_{-n-1}] P_n(\cos\vartheta), \tag{6}$$

wo $a_n(\varrho)$ und $a_{-n-1}(\varrho)$ Integrale der Gleichungen

$$\left.\begin{aligned} \frac{da_n}{d\varrho} &= (-)^{n+1}\, 2\Phi p \varrho^2 f_{-n-1}[a_n f_n + a_{-n-1} f_{-n-1}], \\ \frac{da_{-n-1}}{d\varrho} &= (-)^n\, 2\Phi p \varrho^2 f_n [a_n f_n + a_{-n-1} f_{-n-1}] \end{aligned}\right\} \tag{7}$$

sind, und

$$\left.\begin{aligned} f_n(\varrho) &= (-2p\varrho)^n \frac{d^n}{d(p^2\varrho^2)^n}\frac{\sin p\varrho}{p\varrho}, \\ f_{-n-1}(\varrho) &= (-2p\varrho)^n \frac{d^n}{d(p^2\varrho^2)^n}\frac{\cos p\varrho}{p\varrho} \end{aligned}\right\} \tag{8}$$

bedeuten.

---

* Vgl. I, S. 322.

$P_n(\cos\vartheta)$ ist die $n$-te Legendresche Kugelfunktion.

Wenn $\Phi$ für $\varrho \to \infty$ hinreichend stark abfällt, so nähern sich $a_n$ und $a_{-n-1}$ Grenzwerten $a_n(\infty)$ und $a_{-n-1}(\infty)$, und der Wirkungsquerschnitt pro Atom wird:

$$4\pi a^2 \sum_{n=0}^{\infty} (2n+1) \frac{\frac{1}{p^2}[a_{-n-1}(\infty)]^2}{[a_n(\infty)]^2 + [a_{-n-1}(\infty)]^2}. \tag{9}$$

Es läßt sich also das Problem des Wirkungsquerschnitts lösen, sobald das Atomfeld $\Phi$ bekannt ist, wenigstens für kleine Elektronengeschwindigkeiten. Die Möglichkeit von Quantensprüngen ist in der obigen Theorie nicht berücksichtigt worden*.

§ 3. Das Atomfeld. Die strenge Berechnung des Atomfeldes bei Atomen wie Argon erscheint zunächst hoffnungslos, sie hätte auch wenig Zweck, da in der Theorie schon Vernachlässigungen gemacht sind. Wir haben daher zunächst versucht, im Anschluß an Pauling** die Elektronenverteilung zu berechnen, indem jedes Elektron wasserstoffähnlich gedacht wird, aber unter dem Einfluß einer für jede Elektronenart verschiedenen Kernladung steht. Diese Ladung ist jeweils gleich $Z_0 - S$, wo $S$ die unten angegebenen Werte annimmt und $Z_0$ die Kernladung bedeutet. Wenn die Verteilung bekannt ist, kann das Potential in bekannter Weise durch eine einfache numerische Integration gefunden werden. Wie Pauling zeigen konnte, gelangt man in dieser Weise zu einer befriedigenden Darstellung einer Reihe von physikalischen Größen, neuerdings wird die Methode auch durch direkte röntgenographische Messungen der Elektronendichte von Havighurst*** gestützt.

---

* Es ist recht interessant, daß man den Bornschen Grenzwert ($4\pi a^2$) der Streuung unendlich langer Wellen am Wasserstoffatom erhält, wenn man die Streuung rein akustisch behandelt, dabei aber nicht die akustischen Grenzbedingungen verwendet, sondern an der Grenzfläche $\psi = 0$ fordert. In der Tat ist diese letztere Bedingung gleichbedeutend mit einer Quellenbelegung der Grenzfläche, welche die einfallende gerade aufhebt. Born legt die Quellen nicht in irgend eine Grenzfläche, sondern verteilt sie im Felde, wenn aber die Dimensionen des Feldes klein sind gegen die Wellenlänge, so kann man diese Quellen durch andere, auf einer das Feld umschließenden, gegen die Wellenlänge kleinen Kugelfläche ersetzen. Das Wesentliche ist dabei, daß die erste Näherung Borns die Quellen proportional zur ungestörten Welle setzt, ebenso wie bei der Annahme: $\psi = 0$ an der Grenze, und die Rechnung zeigt, daß der Radius der Grenzfläche im letzteren Falle gleich $a$ gesetzt werden muß, um Gleichheit der beiden Resultate hervorzubringen.

** L. Pauling, Proc. Roy. Soc. (A) **114**, 181, 1927.

*** R. J. Havighurst, Proc. Nat. Acad. Amer. **2**, 489, 1925.



Nach **Pauling** sind die Abschirmungskonstanten $S$ der Elektronen im Argonatom die folgenden:

| | |
|---|---|
| 2 $K$-Elektronen . . . . . . . . . . . | $S = 0{,}188$ |
| 2 $L_{11}$-Elektronen . . . . . . . . . . | $S = 2{,}84$ |
| 6 $L_{21}$- und $L_{22}$-Elektronen . . . . . . | $S = 4{,}52$ |
| 2 $M_{11}$-Elektronen . . . . . . . . . . | $S = 9{,}15$ |
| 6 $M_{21}$- und $M_{22}$-Elektronen . . . . . . | $S = 10{,}87$ |

Die Elektronendichte berechnet sich dann aus den folgenden Gleichungen. Der Bruchteil der gesamten Elektronenzahl, der sich in einer Kugelschale $\varrho$ und $\varrho + d\varrho$ befindet, ist:

$$D = \varrho^2 \cdot X_n^2\, e(\varrho) \cdot d\varrho, \tag{10}$$

$$\xi = \frac{2 Z \varrho}{n}, \tag{11}$$

$$Z = Z_0 - S, \tag{12}$$

$$\left.\begin{aligned}
&K\text{-Schale:} && X_{10}(\varrho) = -2 Z^{3/2} \cdot e^{-\xi/2},\\
&L_{11}\text{-} \quad " && X_{20}(\varrho) = \frac{2}{2^{5/2}} \cdot Z^{3/2} \cdot e^{-\xi/2} (\xi - 2),\\
&M_{11}\text{-} \quad " && X_{30}(\varrho) = -\frac{2}{3^{5/2} \cdot 2!} \cdot Z^{3/2} \cdot e^{-\xi/2} (\xi^2 - 6\xi + 6),\\
&L_{21}\, L_{22}\text{-} \quad " && X_{21}(\varrho) = -\frac{2}{2^2 \cdot \sqrt{3!}} \cdot Z^{3/2} \cdot e^{-\xi/2} \xi,\\
&M_{21}\, M_{22}\text{-} \quad " && X_{31}(\varrho) = \frac{2}{4^2 \sqrt{5!\, 2!}} \cdot Z^{3/2} \cdot e^{-\xi/2} \xi (\xi^2 - 10\xi + 20),
\end{aligned}\right\} \tag{13}$$

wo für $Z$ jedesmal die Kernladung $Z_0$ weniger der Abschirmungskonstanten $S$ zu setzen ist.

Aus der Elektronendichte wurde die Feldstärke und das Potential durch zweimalige numerische Integration mit Hilfe der **Simpson**schen Formel gewonnen. Das so berechnete Potential ist in Fig. 1 gestrichelt dargestellt. Es läßt sich aber nicht direkt verwenden, weil die Rückwirkung des freien Elektrons auf das Atom nicht zu vernachlässigen ist. Um die Größe dieser Rückwirkung abzuschätzen, haben wir folgendes Verfahren verwendet: Die Polarisationsenergie des Argonatoms ist bei hinreichend großem Abstand des polarisierenden Elektrons aus optischen Daten bekannt, sie ist mit $\alpha = 1{,}629 \cdot 10^{-24}$ cm$^3$

$$\frac{5.409}{\varrho^4}.$$

Dieser Ausdruck ist aber nur außerhalb eines gewissen Abstandes gültig; die Polarisationsenergie wird innerhalb dieses Abstandes kleiner.

Man muß also in zunächst etwas willkürlicher Weise die Polarisationsenergie in der Nähe und innerhalb des Atoms extrapolieren. Um aber trotzdem ein Urteil über die Zulässigkeit dieser Extrapolation zu erhalten, haben wir das ganz analoge Feld $K^+$* mit der von Born und Heisenberg** nach der alten Quantentheorie für halbzahliges $k$ abgeschätzten Polarisation berechnet, und diese Polarisationsenergie so extrapoliert, daß der Verlauf der Kurve ähnlich der von Sugiura für $Na^+$ abgeschätzten Polarisationskurve wird. Versuche, wo dies in etwas verschiedener Weise geschah, zeigten, daß das Resultat gar nicht sehr empfindlich für eine kleine Änderung der Kurve innerhalb des Atoms ist.

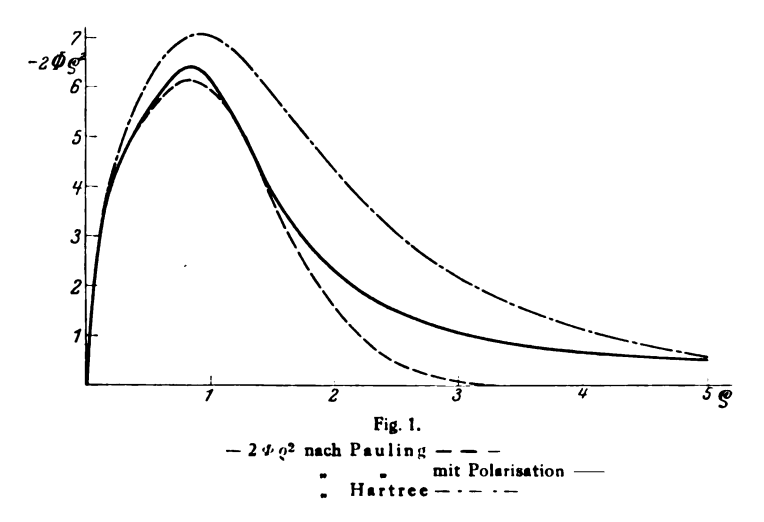



Fig. 1.
— $2\Phi\varrho^2$ nach Pauling — — —
" " mit Polarisation ——
" Hartree — · — · —

wir dürfen uns daher mit dieser angenäherten Methode begnügen. Wenn diese Extrapolation richtig ist, so muß die $\psi$-Welle eines Elektrons, das mit der aus der bekannten Seriengrenze berechneten Normalenergie eines Kalium-Valenzelektrons versehen ist, die Grenzbedingungen von Schrödinger erfüllen. Durch Probieren gelingt es leicht, ein brauchbares Feld zu finden, das die Grenzbedingungen angenähert erfüllt.

Wir können dann wieder auf Argon zurückgehen, indem wir die Polarisationsenergie der größeren Polarisierbarkeit entsprechend mit einem

* Bei der Umrechnung des Potentials auf $K^+$ kann man sich der von Thomas (Proc. Cambr. Phil. Soc. **23**, 542, 1927) gegebenen Beziehung bedienen, wonach das Feld gefunden wird, indem $\varrho$ mit $\left(\frac{18}{19}\right)^{1/3}$ und $\Phi$ mit $\left(\frac{19}{18}\right)^{4/3}$ multipliziert werden.

** M. Born und W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **23**, 388, 1924.

Faktor multiplizieren. Dies ist natürlich in keinerlei Weise als eine strenge Methode zu bezeichnen, die genannten Versuche zeigen aber, daß in dieser Weise keine wesentlichen Änderungen mehr hereinkommen. Wenn das so für Argon gewonnene endgültige Feld (ausgezogene Kurve in Fig. 1 und Tabelle 1) trotzdem nicht völlig richtig ist, so mag das entweder an der Unzulässigkeit der gemachten Übertragung von $K^+$ auf Argon oder auch an den Vernachlässigungen in der Methode liegen. Eine genaue Prüfung mußte natürlich nicht nur für einen, sondern für alle Serienterme des $K^+$ richtige Grenzbedingungen in $\psi$ geben, wir geben daher das Feld nur mit Vorbehalt wieder.

Fig. 2 zeigt die mit diesem (in Fig. 1 ausgezogenen) Feld für $p = 0$ berechneten Funktionen $\psi$ und $\varrho^2 \psi'$. In der Figur ist leider der Buchstabe $\psi$ falsch angebracht, er soll die andere Kurve bezeichnen.

Tabelle 1.

| $\varrho$ | $-2\Phi\varrho^2$ | $\varrho$ | $-2\Phi\varrho^2$ | $\varrho$ | $-2\Phi\varrho^2$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0,01 | 0,3595 | 0,28 | 4,524 | 2,4 | 1,59 |
| 0,02 | 0,6691 | 0,30 | 4,626 | 2,6 | 1,39 |
| 0,03 | 0,9629 | — | — | 2,8 | 1,19 |
| 0,04 | 1,2376 | 0,34 | 4,695 | 3,0 | 1,04 |
| 0,05 | 1,4949 | 0,36 | 4,895 | 3,2 | 0,91 |
| 0,06 | 1,736 | 0,40 | 5,060 | 3,6 | 0,74 |
| 0,07 | 1,964 | 0,45 | 5.275 | 4,0 | 0,62 |
| 0,08 | 2,180 | 0,50 | 5,465 | 4,5 | 0,534 |
| 0,09 | 2,383 | 0,55 | 5,660 | 5,0 | 0,4327 |
| 0,10 | 2,575 | 0,60 | 5,845 | 5,5 | 0,357 6 |
| 0.11 | 2,756 | 0,70 | 6,140 | 6,0 | 0,300 5 |
| 0,12 | 2,927 | 0,80 | 6,35 | 7,0 | 0,220 8 |
| 0,13 | 3,088 | 0,90 | 6,35 | 8,0 | 0,169 0 |
| 0,14 | 3,238 | 1,00 | 6,15 | 9,0 | 0,133 5 |
| 0.15 | 3,379 | 1,1 | 5,80 | 10,0 | 0,108 2 |
| 0,16 | 3,510 | 1,2 | 5,37 | 11,0 | 0,089 41 |
| 0,17 | 3,633 | 1,3 | 4,88 | 12,0 | 0,075 13 |
| 0,18 | 3,747 | 1,4 | 4,36 | 13,0 | 0,064 02 |
| 0,19 | 3,853 | 1,5 | 3,91 | 14,0 | 0,055 20 |
| 0,20 | 3,951 | 1,6 | 3,50 | 16,0 | 0,042 26 |
| 0,22 | 4,127 | 1,8 | 2,80 | 18,0 | 0,033 39 |
| 0,24 | 4,279 | 2,0 | 2,27 | 20,0 | 0,027 05 |
| 0,26 | 4,410 | 2,2 | 1,89 | | |

§ 4. Die Reflexion am Argon. Die Streuung der nullten Ordnung (d. h. die nach allen Richtungen gleichmäßige Streuung) wurde für drei Werte der Geschwindigkeit berechnet: $p = 0$, 0,1, 0,2. In diesen drei Fällen ergab die numerische Integration die Werte der Konstanten $a_0$ und $a_{-1}/p$.

Tabelle 2.

| $p$ | $\sqrt{\text{Volt}}$ | Volt | $a_0$ | $a_{-1}/p$ | $Q/Q_{\text{gaskinetisch}}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 0 | 0 | — 0,0503 | — 0,0117 | 0,031 |
| 0,1 | 0,369 | 0,136 | — 0,053 | + 0,054 | 0,594 |
| 0,2 | 0,738 | 0,545 | — 0,058 | + 0,087 | 1,193 |

Da die Berechnung der $a_0$ und $a_{-1}$ sehr mühsam ist, wurden nur diese drei Werte berechnet. Durch Interpolation lassen sich mit genügender

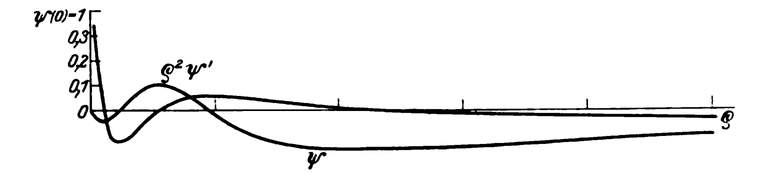



Fig. 2.
$\psi$ und $\varrho^2 \psi'$ bei $p = 0$ für Argon nach Pauling mit Polarisation ($\psi$ muß an der oberen Kurve stehen).

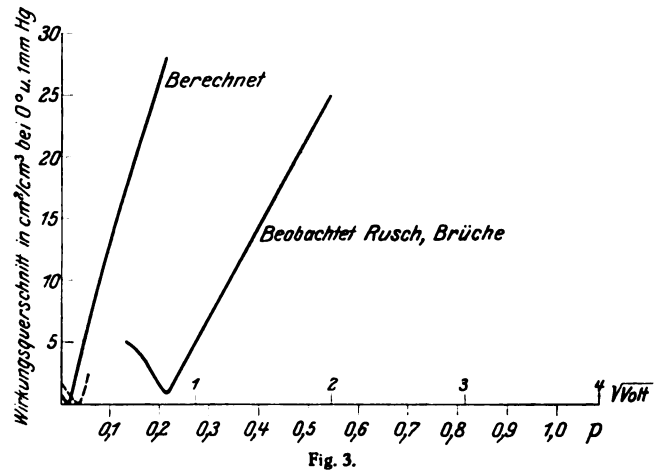



Fig. 3.
Wirkungsquerschnitt von Argon als Funktion der Elektronengeschwindigkeit in $\sqrt{\text{Volt}}$.

Sicherheit die dazwischenliegenden Werte ermitteln, man erhält so die Kurve in Fig. 3. Als Ordinaten sind die Querschnitte in demselben Maßstab wie die Brücheschen eingezeichnet, die letzteren sind in der Kurve II angegeben. Man bemerkt mit Befriedigung, daß die eine Kurve aus der anderen durch eine geringe Parallelverschiebung längs der $\sqrt{\text{Volt}}$-Achse fast genau hervorgeht. Dies ist, was wir zu erwarten haben, wenn das verwendete Atomfeld nicht ganz richtig ist; eine geringe Ver-

kleinerung des Feldes gibt nämlich gerade eine solche Parallelverschiebung der Kurve ohne wesentliche Änderung ihrer Form. Ein Versuch, wo die Polarisation im Innern des Atoms für $\varrho < 1{,}2$ gleich Null gesetzt wurde, ergab eine Verschiebung des Minimums längs der $p$-Achse von etwa 0,025. Um aber die berechnete Kurve zum Zusammenfallen mit der beobachteten Kurve zu bringen, muß man die Polarisation niedriger wählen, weil das Innere zu wenig Einfluß hat. Ohne Polarisation erhält man für $a_0$ und $a_{-1}/p$ die Werte bzw. — 0,045 und — 0,159 und daher eine sehr starke Streuung; eine passende Herabsetzung der Polarisation von $\varrho = 1{,}5$ ab wird, wie man leicht einsieht, die Streuung in gerade den richtigen Wert überführen.

Wenn auch diese fast quantitative Übereinstimmung außerordentlich interessant ist, so darf man doch nicht vergessen, daß das völlige Zusammenbringen der zwei Kurven, die nur eine Frage der Rechenarbeit wäre, sich kaum erreichen läßt ohne Anwendung eines etwas geringeren Feldes, als es nach der obigen Kontrollrechnung mit $K^+$ wahrscheinlich erscheint. Wenn aber die Polarisatiou in $K^+$ noch merklich größer sein sollte als der von Born und Heisenberg berechnete Wert, so würde die Übereinstimmung sich also verbessern lassen. Herr Hartree war so freundlich, uns die Tabellen seines u. a. für $Cl^-$ berechneten Feldes noch vor der Publikation* mitzuteilen, wofür ihm bestens gedankt sei. Dieses empirisch bestimmte Feld ist für große $\varrho$, weil kein Glied mit $\varrho^{-4}$ berücksichtigt wurde, kleiner als das von uns berechnete Feld, dagegen ist es für mittlere $\varrho$ zum Teil bedeutend größer. Das Feld von Hartree, auf Argon umgerechnet, ist in Fig. 1 angegeben. Die Berechnung der Streuung mit dem auf Argon umgerechneten Felde von Hartree ergibt für $Q/Q_{\text{gaskin.}}$ den Wert 0,117, aber dieser Wert steigt bei wachsendem $p$ an, ohne ein Minimum zu passieren. Das Feld von Hartree ist daher für diese Zwecke etwas zu groß.

§ 5. Die Reflexion am Neon. Die Berechnung der entsprechenden Zahlen bei Neon (Feld nach Pauling + Polarisation, die im Unendlichen in die optische übergeht) ergibt für $p = 0$ einen Wirkungsquerschnitt von etwa $24\,\text{cm}^2/\text{cm}^3$, und die Kurve hat wahrscheinlich ein fast zu Null herabgehendes Minimum zwischen $p = 0$ und $p = 0{,}5$. Nach den vorläufig nicht in anderer Weise bestätigten Messungen von Rusch scheint Neon bei $p = 0$ etwa den Wirkungsquerschnitt $5\,\text{cm}^2/\text{cm}^3$ zu haben, während das Minimum sehr nahe bei $p = 0$ liegt. Um unsere

* D. R. Hartree, Proc. Cambr. Phil. Soc. **24**, 89, 1928.

Rechnung mit den Zahlen von Rusch in Einklang zu bringen, ist deshalb eine bedeutend größere Polarisation als die optische erforderlich, schätzungsweise die doppelte oder dreifache.

Bei Argon begegnen wir dem entgegengesetzten Verhalten. Wir berechnen einen Wirkungsquerschnitt von etwa 1 bis 2 $cm^2/cm^3$ bei $p = 0$ mit einem Minimum bei $p = 0{,}02$, während aus den Messungen von Rusch und Brüche das Minimum bei etwa $p = 0{,}2$ liegen sollte und der Wirkungsquerschnitt bei $p = 0$ etwa 10 bis 15 $cm^2/cm^3$ zu sein scheint. Hier könnte Übereinstimmung erhalten werden durch Verkleinerung der Polarisation auf etwa die Hälfte. Es ist nicht möglich, den Grund dieses sonderbaren Verhaltens anzugeben, eine andere Feldverteilung im Atom selbst gibt, wie die ausgeführten Rechnungen zeigen, keine genügende Änderung der Streuung, ohne daß man zu ziemlich unwahrscheinlichen Feldwerten gelangt.

Vielleicht wird eine Berechnung von Krypton und Xenon, die beabsichtigt ist, zu Anhaltspunkten führen.

Eine weitere Möglichkeit besteht darin, daß unsere Vereinfachung, indem wir das Problem als ein dreidimensionales behandelt haben, nicht erlaubt ist. Dies läßt sich schwer eingehend prüfen, da die strenge Behandlung außerordentlich kompliziert und kaum durchführbar ist. Wir halten es aber nicht für wahrscheinlich, daß unsere Vereinfachung zu bedeutenden Fehlern führen sollte, im Gegenteil möchten wir die immerhin beachtenswerte Übereinstimmung als einen Beweis des Entgegengesetzten halten.

§ 6. Die Diffusion. Für die Streuung erster Ordnung gilt im optischen und akustischen Falle das Rayleighsche $\lambda^4$-Gesetz, welches bekanntlich aussagt, daß die von einer im Verhältnis zur Wellenlänge kleinen Kugel gestreute Strahlung umgekehrt proportional der vierten Potenz der Wellenlänge ist. Wesentlich für das Zustandekommen dieses Gesetzes ist, daß die streuende Kugel klein gegen die Wellenlänge ist. Wenn das Atomfeld exponentiell nach außen abnimmt, was allerdings mit unserem Polarisationsansatz nicht vereinbar ist, so erhält man auch das $\lambda^4$-Gesetz für die Streuung erster Ordnung der Schrödingerwellen mit Hilfe der Gleichungen (24), (25) und (26) in I.

Wir suchen zu diesem Zwecke den Grenzwert von $a_1$ und $a_{-2}$ bei verschwindendem $p$. Wenn man in (24) und (25) die Funktionen sin und cos durch ihre Reihenentwicklung ersetzt und Glieder höherer Ordnung vernachlässigt, erhält man für die beiden Größen

$$u = a_1, \quad v = p^{-3} \cdot a_{-2} \tag{14}$$

die beiden Differentialgleichungen

$$\left.\begin{aligned} \frac{du}{d\varrho} &= \frac{2}{3}\,\Phi\,\varrho\,u + 2\cdot\frac{\Phi}{\varrho^2}\cdot v, \\ \frac{dv}{d\varrho} &= -\frac{2}{9}\,\Phi\,\varrho^4\,u - \frac{2}{3}\,\Phi\,\varrho\,v, \end{aligned}\right\} \tag{15}$$

die bei hinreichend starkem Abfall der Funktion $\Phi$ für $\varrho = \infty$ auf zwei im allgemeinen von Null verschiedene Konstanten $u(\infty) = C_1$ $v(\infty) = C_2$ führen. Dann ist der Diffusionsquerschnitt eines Atoms nach (26) mit $p \rightarrow 0$

$$Q = 12\,\pi\,a^2\cdot\frac{C_2^2}{C_1^2}\cdot p^4, \tag{16}$$

also proportional $p^4 \sim 1/\lambda^4$. Das Gesetz wird gelten, solange $\lambda$ groß gegen das Atomfeld ist.

Diese Methode versagt jedoch, wenn $\Phi$, wie in unserem Falle, nur wie $\varrho^{-4}$ gegen das Unendliche abfällt, weil die Differentialgleichungen (1) dann im allgemeinen keine endlichen Lösungen haben. Trotzdem haben die ursprünglichen Gleichungen [I, (24)] überall endliche Lösungen, die angenäherte Differentialgleichung (1) kann nicht verwendet werden, weil das Feld noch außerhalb $p\,\varrho \simeq 1$ wesentliche Beiträge liefert, und man darf daher die Annäherung nicht vor der Integration machen. Wie die Werte $a_1(\infty)$ und $a_{-2}(\infty)$ dann von $p$ abhängen, läßt sich kaum unmittelbar aus dem Gleichungssystem herauslesen, wir werden auf diese Frage hier nicht eingehen.

§ 7. Schlußbemerkungen. Nach unserer Auffassung muß der Ramsauereffekt, wenn damit das Sinken der Streuung auf einen wesentlich unterhalb des gaskinetischen Querschnitts liegenden Wert gemeint ist, eine allgemeine Eigenschaft der zentralsymmetrischen Atome sein, und er müßte auch bei nicht zentralsymmetrischen Atomen mehr oder weniger deutlich auftreten. Denn der Fall $a_{-1} = 0$ wird bei nicht allzu schwachen Atomfeldern immer eintreten, und wenn der dazugehörige $p$-Wert nicht sehr groß ist, so wird die noch im allgemeinen bestehenbleibende Streuung erster Ordnung klein sein, und die Gesamtstreuung wird bis auf einen geringen Wert sinken. Dies scheint mit den neuen Messungen Brüches völlig im Einklang zu sein; es wurde bis jetzt der Ramsauereffekt an allen untersuchten zentralsymmetrischen, und in geringerem Grade an den nicht zentralsymmetrischen Molekülen nachgewiesen.

Ferner gibt unsere Theorie Rechenschaft von der von Brüche nachgewiesenen Ungültigkeit eines Additivitätsgesetzes für die Absorption zusammengesetzter Moleküle. Eine solche Additivität wäre nicht verständlich. Die Absorption ähnlich gebauter Moleküle wie $CO$ und $N_2$ ist dagegen nach unserer Rechnung durchaus ähnlich, wie es auch von Brüche gefunden wurde.

Die Kurven Brüches zeigen Maxima und Minima. Ob dies im Zusammenhang steht mit dem periodischen Charakter der $a_0$ und $a_{-1}$ als Funktionen von $p$, läßt sich vorläufig nicht entscheiden, wir halten es aber für möglich.

Zuletzt noch einige Worte über das Maximum des Wirkungsquerschnitts. Es liegt vielleicht nahe, dies als eine Art Heisenbergscher Resonanz zwischen dem gestreuten Elektron und einem Valenz- oder sonstigen Elektron zu deuten. Demgegenüber möchten wir aber bemerken, daß dies nicht notwendig erscheint, denn unsere Theorie gibt ein starkes Maximum dort, wo $a_0 = 0$ wird. Dies kann nur für $p \ll 1$ einen großen Wert annehmen, das Maximum dürfte um so höher ausfallen, je näher es an $p = 0$ liegt (ähnliche Atome vorausgesetzt). Ob es ein Zufall ist, daß die Kurven für Xe, Kr, Ar, Ne tatsächlich dieser Forderung entsprechen, kann vorläufig nicht entschieden werden, sondern nur durch eine Berechnung der Resonanzglieder.

Im Anschluß an obige Ausführungen scheint uns folgende Bemerkung über die früher so rätselhaften „großen Bahnen“ angebracht. Nach der älteren Quantentheorie mußte man annehmen, daß ein Elektron z. B. im Na-Dampf, wo Absorptionslinien beliebig hoher Quantenzahl möglich zu sein scheinen, sich auf einer Bahn bewegen konnte, wo es bei einem einzigen Durchlaufen viele tausende Zusammenstöße mit Gasmolekülen erleiden mußte. Nach der Quantenmechanik wird die Sache nicht viel anders, weil ein hochquantiges Elektron fast wie ein freies Elektron wirkt; man könnte daher erwarten, daß die Streuung auch hier zu groß werden würde. Das wäre in der Tat der Fall, wenn man sie nach dem bekannten Streuvermögen von z. B. Neon berechnen würde, wie eine einfache Überlegung zeigt. Man muß aber dabei nicht vergessen, daß der zu dem Elektron gehörige Atomrest positiv geladen ist und demgemäß ein Coulombsches Feld hat. In diesem Coulombschen Felde bewegen sich auch die Streuwellen, sie können daher, weil sie dieselbe Wellenlänge wie das Elektron haben, nicht aus dem Felde heraus, ihre Wellenlänge wird in einem gewissen Abstand imaginär. Die Streuwellen müssen daher innerhalb einer gewissen Kugelfläche um den Atomrest

bleiben, sie geben also zu keiner Energieänderung Anlaß und machen sich daher auch nicht bemerkbar.

Bei der Ausführung der numerischen Rechnungen bin ich in dankenswerter Weise von den Herren Ing. Schulerud und stud. Ing. Gröntoft unterstützt worden.

Ich möchte auch nicht versäumen, der Stiftung „Statens Videnskabelige Forskningsfond" für bewilligte Geldmittel zu danken.

Trondhjem, Phys. Inst. d. Techn. Hochsch., den 22. Februar 1928.

Tabelle 2.

| $p$ | $\sqrt{\text{Volt}}$ | Volt | $a_0$ | $a_{-1}/p$ | $Q/Q_{\text{gaskinetisch}}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 0 | 0 | — 0,0503 | — 0,0117 | 0,031 |
| 0,1 | 0,369 | 0,136 | — 0,053 | + 0,054 | 0,594 |
| 0,2 | 0,738 | 0,545 | — 0,058 | + 0,087 | 1,193 |

Da die Berechnung der $a_0$ und $a_{-1}$ sehr mühsam ist, wurden nur diese drei Werte berechnet. Durch Interpolation lassen sich mit genügender

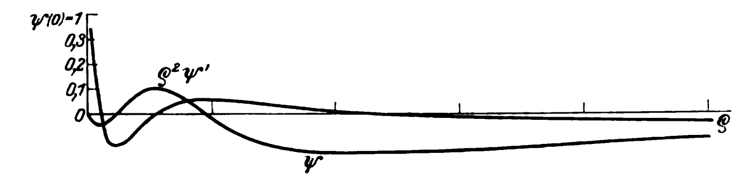



Fig. 2.
$\psi$ und $\varrho^2\,\psi'$ bei $p = 0$ für Argon nach Pauling mit Polarisation ($\psi$ muß an der oberen Kurve stehen).

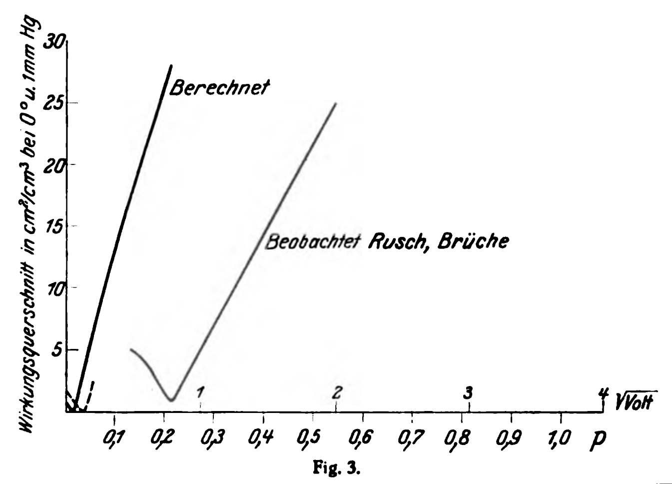



Fig. 3.
Wirkungsquerschnitt von Argon als Funktion der Elektronengeschwindigkeit in $\sqrt{\text{Volt}}$.

Sicherheit die dazwischenliegenden Werte ermitteln, man erhält so die Kurve in Fig. 3. Als Ordinaten sind die Querschnitte in demselben Maßstab wie die Brücheschen eingezeichnet, die letzteren sind in der Kurve II angegeben. Man bemerkt mit Befriedigung, daß die eine Kurve aus der anderen durch eine geringe Parallelverschiebung längs der $\sqrt{\text{Volt}}$-Achse fast genau hervorgeht. Dies ist, was wir zu erwarten haben, wenn das verwendete Atomfeld nicht ganz richtig ist; eine geringe Ver-

kleinerung des Feldes gibt nämlich gerade eine solche Parallelverschiebung der Kurve ohne wesentliche Änderung ihrer Form. Ein Versuch, wo die Polarisation im Innern des Atoms für $\varrho < 1{,}2$ gleich Null gesetzt wurde, ergab eine Verschiebung des Minimums längs der $p$-Achse von etwa 0,025. Um aber die berechnete Kurve zum Zusammenfallen mit der beobachteten Kurve zu bringen, muß man die Polarisation niedriger wählen, weil das Innere zu wenig Einfluß hat. Ohne Polarisation erhält man für $a_0$ und $a_{-1}/p$ die Werte bzw. — 0,045 und — 0,159 und daher eine sehr starke Streuung; eine passende Herabsetzung der Polarisation von $\varrho = 1{,}5$ ab wird, wie man leicht einsieht, die Streuung in gerade den richtigen Wert überführen.

Wenn auch diese fast quantitative Übereinstimmung außerordentlich interessant ist, so darf man doch nicht vergessen, daß das völlige Zusammenbringen der zwei Kurven, die nur eine Frage der Rechenarbeit wäre, sich kaum erreichen läßt ohne Anwendung eines etwas geringeren Feldes, als es nach der obigen Kontrollrechnung mit $K^+$ wahrscheinlich erscheint. Wenn aber die Polarisatiou in $K^+$ noch merklich größer sein sollte als der von Born und Heisenberg berechnete Wert, so würde die Übereinstimmung sich also verbessern lassen. Herr Hartree war so freundlich, uns die Tabellen seines u. a. für $Cl^-$ berechneten Feldes noch vor der Publikation* mitzuteilen, wofür ihm bestens gedankt sei. Dieses empirisch bestimmte Feld ist für große $\varrho$, weil kein Glied mit $\varrho^{-4}$ berücksichtigt wurde, kleiner als das von uns berechnete Feld, dagegen ist es für mittlere $\varrho$ zum Teil bedeutend größer. Das Feld von Hartree, auf Argon umgerechnet, ist in Fig. 1 angegeben. Die Berechnung der Streuung mit dem auf Argon umgerechneten Felde von Hartree ergibt für $Q/Q_{\text{gaskin.}}$ den Wert 0,117, aber dieser Wert steigt bei wachsendem $p$ an, ohne ein Minimum zu passieren. Das Feld von Hartree ist daher für diese Zwecke etwas zu groß.

§ 5. Die Reflexion am Neon. Die Berechnung der entsprechenden Zahlen bei Neon (Feld nach Pauling + Polarisation, die im Unendlichen in die optische übergeht) ergibt für $p = 0$ einen Wirkungsquerschnitt von etwa $24\,\text{cm}^2/\text{cm}^3$, und die Kurve hat wahrscheinlich ein fast zu Null herabgehendes Minimum zwischen $p = 0$ und $p = 0{,}5$. Nach den vorläufig nicht in anderer Weise bestätigten Messungen von Rusch scheint Neon bei $p = 0$ etwa den Wirkungsquerschnitt $5\,\text{cm}^2/\text{cm}^3$ zu haben, während das Minimum sehr nahe bei $p = 0$ liegt. Um unsere

* D. R. Hartree, Proc. Cambr. Phil. Soc. **24**, 89, 1928.

Rechnung mit den Zahlen von Rusch in Einklang zu bringen, ist deshalb eine bedeutend größere Polarisation als die optische erforderlich, schätzungsweise die doppelte oder dreifache.

Bei Argon begegnen wir dem entgegengesetzten Verhalten. Wir berechnen einen Wirkungsquerschnitt von etwa 1 bis 2 $cm^2/cm^3$ bei $p = 0$ mit einem Minimum bei $p = 0{,}02$, während aus den Messungen von Rusch und Brüche das Minimum bei etwa $p = 0{,}2$ liegen sollte und der Wirkungsquerschnitt bei $p = 0$ etwa 10 bis 15 $cm^2/cm^3$ zu sein scheint. Hier könnte Übereinstimmung erhalten werden durch Verkleinerung der Polarisation auf etwa die Hälfte. Es ist nicht möglich, den Grund dieses sonderbaren Verhaltens anzugeben, eine andere Feldverteilung im Atom selbst gibt, wie die ausgeführten Rechnungen zeigen, keine genügende Änderung der Streuung, ohne daß man zu ziemlich unwahrscheinlichen Feldwerten gelangt.

Vielleicht wird eine Berechnung von Krypton und Xenon, die beabsichtigt ist, zu Anhaltspunkten führen.

Eine weitere Möglichkeit besteht darin, daß unsere Vereinfachung, indem wir das Problem als ein dreidimensionales behandelt haben, nicht erlaubt ist. Dies läßt sich schwer eingehend prüfen, da die strenge Behandlung außerordentlich kompliziert und kaum durchführbar ist. Wir halten es aber nicht für wahrscheinlich, daß unsere Vereinfachung zu bedeutenden Fehlern führen sollte, im Gegenteil möchten wir die immerhin beachtenswerte Übereinstimmung als einen Beweis des Entgegengesetzten halten.

§ 6. Die Diffusion. Für die Streuung erster Ordnung gilt im optischen und akustischen Falle das Rayleighsche $\lambda^4$-Gesetz, welches bekanntlich aussagt, daß die von einer im Verhältnis zur Wellenlänge kleinen Kugel gestreute Strahlung umgekehrt proportional der vierten Potenz der Wellenlänge ist. Wesentlich für das Zustandekommen dieses Gesetzes ist, daß die streuende Kugel klein gegen die Wellenlänge ist. Wenn das Atomfeld exponentiell nach außen abnimmt, was allerdings mit unserem Polarisationsansatz nicht vereinbar ist, so erhält man auch das $\lambda^4$-Gesetz für die Streuung erster Ordnung der Schrödingerwellen mit Hilfe der Gleichungen (24), (25) und (26) in I.

Wir suchen zu diesem Zwecke den Grenzwert von $a_1$ und $a_{-2}$ bei verschwindendem $p$. Wenn man in (24) und (25) die Funktionen sin und cos durch ihre Reihenentwicklung ersetzt und Glieder höherer Ordnung vernachlässigt, erhält man für die beiden Größen

$$u = a_1, \quad v = p^{-3} \cdot a_{-2} \tag{14}$$

die beiden Differentialgleichungen

$$\left.\begin{aligned} \frac{du}{d\varrho} &= \frac{2}{3}\,\Phi\,\varrho\,u + 2\cdot\frac{\Phi}{\varrho^2}\cdot v, \\ \frac{dv}{d\varrho} &= -\frac{2}{9}\,\Phi\,\varrho^4\,u - \frac{2}{3}\,\Phi\,\varrho\,v, \end{aligned}\right\} \tag{15}$$

die bei hinreichend starkem Abfall der Funktion $\Phi$ für $\varrho = \infty$ auf zwei im allgemeinen von Null verschiedene Konstanten $u(\infty) = C_1$ $v(\infty) = C_2$ führen. Dann ist der Diffusionsquerschnitt eines Atoms nach (26) mit $p \to 0$

$$Q = 12\,\pi\,a^2\cdot\frac{C_2^2}{C_1^2}\cdot p^4, \tag{16}$$

also proportional $p^4 \sim 1/\lambda^4$. Das Gesetz wird gelten, solange $\lambda$ groß gegen das Atomfeld ist.

Diese Methode versagt jedoch, wenn $\Phi$, wie in unserem Falle, nur wie $\varrho^{-4}$ gegen das Unendliche abfällt, weil die Differentialgleichungen (1) dann im allgemeinen keine endlichen Lösungen haben. Trotzdem haben die ursprünglichen Gleichungen [I, (24)] überall endliche Lösungen, die angenäherte Differentialgleichung (1) kann nicht verwendet werden, weil das Feld noch außerhalb $p\,\varrho \simeq 1$ wesentliche Beiträge liefert, und man darf daher die Annäherung nicht vor der Integration machen. Wie die Werte $a_1(\infty)$ und $a_{-2}(\infty)$ dann von $p$ abhängen, läßt sich kaum unmittelbar aus dem Gleichungssystem herauslesen, wir werden auf diese Frage hier nicht eingehen.

§ 7. Schlußbemerkungen. Nach unserer Auffassung muß der Ramsauereffekt, wenn damit das Sinken der Streuung auf einen wesentlich unterhalb des gaskinetischen Querschnitts liegenden Wert gemeint ist, eine allgemeine Eigenschaft der zentralsymmetrischen Atome sein, und er müßte auch bei nicht zentralsymmetrischen Atomen mehr oder weniger deutlich auftreten. Denn der Fall $a_{-1} = 0$ wird bei nicht allzu schwachen Atomfeldern immer eintreten, und wenn der dazugehörige $p$-Wert nicht sehr groß ist, so wird die noch im allgemeinen bestehenbleibende Streuung erster Ordnung klein sein, und die Gesamtstreuung wird bis auf einen geringen Wert sinken. Dies scheint mit den neuen Messungen Brüches völlig im Einklang zu sein; es wurde bis jetzt der Ramsauereffekt an allen untersuchten zentralsymmetrischen, und in geringerem Grade an den nicht zentralsymmetrischen Molekülen nachgewiesen.

Ferner gibt unsere Theorie Rechenschaft von der von Brüche nachgewiesenen Ungültigkeit eines Additivitätsgesetzes für die Absorption zusammengesetzter Moleküle. Eine solche Additivität wäre nicht verständlich. Die Absorption ähnlich gebauter Moleküle wie CO und $N_2$ ist dagegen nach unserer Rechnung durchaus ähnlich, wie es auch von Brüche gefunden wurde.

Die Kurven Brüches zeigen Maxima und Minima. Ob dies im Zusammenhang steht mit dem periodischen Charakter der $a_0$ und $a_{-1}$ als Funktionen von $p$, läßt sich vorläufig nicht entscheiden, wir halten es aber für möglich.

Zuletzt noch einige Worte über das Maximum des Wirkungsquerschnitts. Es liegt vielleicht nahe, dies als eine Art Heisenbergscher Resonanz zwischen dem gestreuten Elektron und einem Valenz- oder sonstigen Elektron zu deuten. Demgegenüber möchten wir aber bemerken, daß dies nicht notwendig erscheint, denn unsere Theorie gibt ein starkes Maximum dort, wo $a_0 = 0$ wird. Dies kann nur für $p \leqslant 1$ einen großen Wert annehmen, das Maximum dürfte um so höher ausfallen, je näher es an $p = 0$ liegt (ähnliche Atome vorausgesetzt). Ob es ein Zufall ist, daß die Kurven für Xe, Kr, Ar, Ne tatsächlich dieser Forderung entsprechen, kann vorläufig nicht entschieden werden, sondern nur durch eine Berechnung der Resonanzglieder.

Im Anschluß an obige Ausführungen scheint uns folgende Bemerkung über die früher so rätselhaften „großen Bahnen" angebracht. Nach der älteren Quantentheorie mußte man annehmen, daß ein Elektron z. B. im Na-Dampf, wo Absorptionslinien beliebig hoher Quantenzahl möglich zu sein scheinen, sich auf einer Bahn bewegen konnte, wo es bei einem einzigen Durchlaufen viele tausende Zusammenstöße mit Gasmolekülen erleiden mußte. Nach der Quantenmechanik wird die Sache nicht viel anders, weil ein hochquantiges Elektron fast wie ein freies Elektron wirkt; man könnte daher erwarten, daß die Streuung auch hier zu groß werden würde. Das wäre in der Tat der Fall, wenn man sie nach dem bekannten Streuvermögen von z. B. Neon berechnen würde, wie eine einfache Überlegung zeigt. Man muß aber dabei nicht vergessen, daß der zu dem Elektron gehörige Atomrest positiv geladen ist und demgemäß ein Coulombsches Feld hat. In diesem Coulombschen Felde bewegen sich auch die Streuwellen, sie können daher, weil sie dieselbe Wellenlänge wie das Elektron haben, nicht aus dem Felde heraus, ihre Wellenlänge wird in einem gewissen Abstand imaginär. Die Streuwellen müssen daher innerhalb einer gewissen Kugelfläche um den Atomrest

bleiben, sie geben also zu keiner Energieänderung Anlaß und machen sich daher auch nicht bemerkbar.

Bei der Ausführung der numerischen Rechnungen bin ich in dankenswerter Weise von den Herren Ing. Schulerud und stud. Ing. Gröntoft unterstützt worden.

Ich möchte auch nicht versäumen, der Stiftung „Statens Videnskabelige Forskningsfond“ für bewilligte Geldmittel zu danken.

Trondhjem, Phys. Inst. d. Techn. Hochsch., den 22. Februar 1928.

---

# Über Druckverbreiterung von Absorptionsbanden.

Von **M. C. Teves** in Zürich.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 7. März 1928.)

**Der Einfluß der Beimischung eines inerten Fremdgases zu einem Molekulardampf auf das Absorptionsspektrum des letzteren wird bestimmt. Für die auftretenden Effekte gibt bis 10 Atm. Fremdgasdruck die Lorentzsche Stoßdämpfungstheorie eine genügende Erklärung. Für die bei höheren Fremdgasdrucken auftretende Verschiebung, die Zunahme der Absorptionsenergie und ein eventuelles Erscheinen neuer Kanten scheinen Analogien zum Starkeffekt an Atomen zu bestehen, obwohl sie teilweise ganz anderer Größenordnung sind. Ein direkter Zusammenhang mit der Polarisation läßt sich nicht geben.**

Wenn man von einer Substanz ein Absorptionsspektrum aufnimmt, einmal, wenn sie sich in Dampfform befindet, ein anderes Mal, wenn sie kondensiert oder gelöst in einem Lösungsmittel ist, so treten auf den ersten Blick große Unterschiede zutage. Das Spektrum des Dampfes ist aus mehreren Serien von Schwingungskanten mit zugehörigen Rotationslinien zusammengesetzt, hingegen das Spektrum der Lösung oder der kondensierten Substanz aus nur wenigen breiten Banden, deren Maxima ungefähr je einer Bandengruppe des Dampfspektrums entsprechen und die dazu noch mehr oder weniger verschoben sein können. Es liegt nahe, diesen Unterschied auf den Einfluß des Lösungsmittels bzw. auf das Zusammendrängen der Molekel zurückzuführen. Ein direkter Zusammenhang zwischen der Verschiebung der Absorptionskanten gegenüber der Normallage im Dampf und z. B. dem Dipolmoment oder der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels läßt sich aber nicht finden.

Es erschien darum wünschenswert, durch allmähliche Dichtezunahme der Molekel, durch schrittweise Häufung der Störungen, diese Erscheinungen näher zu untersuchen. Solche Versuche sind für Atome bereits vielfach durchgeführt worden, als neuere Arbeiten erwähne ich die von Füchtbauer und Mitarbeitern *, von Minkowski **, B. Trumpy ***, W. Kuhn **** und W. Schütz †. Ihre Untersuchungen erstreckten sich auf reine Quecksilber- und Alkalidämpfe bei verschiedenen Partialdrucken, sowie unter Beimischung von Fremdgasen.

* Chr. Füchtbauer und H. Bartels, ZS. f. Phys. **4**, 337, 1921; Chr. Füchtbauer, G. Joos und O. Dinkelacker, Ann. d. Phys. **71**, 204, 1923.
** R. Minkowski, ZS. f. Phys. **36**, 839, 1926.
*** B. Trumpy, ebenda **34**, 715, 1925; **40**, 594, 1926.
**** W. Kuhn, Det Kgl. Dansk. Vid. Selks. Math. fys. Meddelelser **7**, 12, 1926.
† W. Schütz, ZS. f. Phys. **45**, 30, 1927.



Da bei Molekeln die Verhältnisse wesentlich anders liegen, so wurde der Einfluß untersucht, den das Beimischen eines Fremdgases zu einem Moleküldampf von geringem Partialdruck hat. Es wurde dabei versucht, einigermaßen die Erscheinungen, die beim Lösungsspektrum auftreten, hervorzurufen und wir mußten daher zu beträchtlichen Fremdgasdrucken gehen.

Es wurde nun folgende Apparatur verwendet (Fig 1, 1a), die auf Drucke bis zu 200 Atm. berechnet war. Aus technischen Gründen konnten wir keine größeren Drucke anwenden als 150 Atm., den Druck, unter welchem Stickstoff in Bomben geliefert wird.

An einem nahtlosen Stahlrohr $A$, von 15 mm innerer Weite, 5 mm Wandstärke, 200 mm Länge, waren drei Seitenröhren $D$, $E$, $F$, sowie zwei

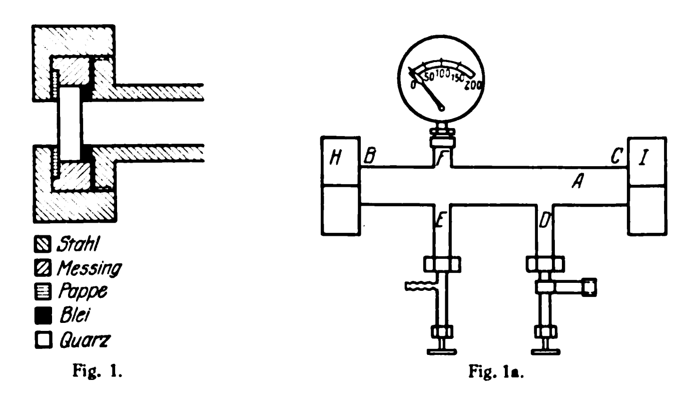



Fig. 1. Fig. 1a.

Köpfe $B$, $C$, mit einem Gewinde versehen, angeschweißt. Das Innere der Köpfe $B$, $C$ war sorgfältig ausgedreht und diente zur Aufnahme von Quarzplatten aus geschmolzenem, glasklarem Quarz von 8 mm Dicke mit einer Bleiplatte als Unterlage. Über die Quarzplatten war eine Pappeschicht von 2 mm gelegt, darüber wurden die schweren Überwurfsmuttern $H$, $J$ geschraubt. Durch starkes, über mehrere Tage verteiltes Anziehen konnte so eine Dichtung erzielt werden, die einen Druck von 150 Atm. bei 30° über einen Tag konstant hielt. Zwischen Stahlrohr und Quarzplatten war ein Messingring gelegt, der verhinderte, daß das Blei herausgepreßt wurde. Ohne diese Vorsichtsmaßregel zersprang der Quarz, sobald er mit dem Stahlrohr in Berührung kam. Bei $D$ und $E$ waren mittels Überwurfsmuttern zwei Rossignolventile angeschlossen, das eine mit Normalbombenansatz, das andere mit Schlauchansatz zum Evakuieren, ferner bei $F$ ein Manometer, entweder von 0 bis 200 Atm. oder von 0 bis 40 Atm.

Das ganze Rohr war in einem Luftthermostaten mit Quarzfenstern eingebaut. Die Substanz wurde in Glasampullen, meistens in Hexanlösung — da es sich um Substanzmengen von 0,001 g handelte — bei $D$ eingeführt. Das Hexan ist absolut durchsichtig oberhalb 2000 Å, falls es erst sorgfältig gereinigt wird* — es absorbiert also nicht in dem Gebiet — 2500 bis 2700 Å —, wo die von uns untersuchten Substanzen absorbieren. Die eingebrachte Menge Hexan — 0,05 ccm —, welche im Rohr einen Partialdruck von etwa 200 mm hervorruft, hat noch keinen Einfluß auf das Absorptionsdampfspektrum der in ihr gelösten Substanz, wie durch Vorversuche sorgfältig festgestellt wurde. Der Partialdruck des Hexans ist auch zu vernachlässigen gegenüber dem des Fremdgases, der mindestens 5 Atm. betrug. Die Dampfdichte der Substanz sowie des Hexans wurde immer genügend unterhalb des Sättigungsdruckes bei der Temperatur des Rohres gehalten, damit nicht später eine eventuelle Übersättigung der Substanz — Kondensation — eine Intensitätsänderung der Absorption hätte vortäuschen können.

Nach Erreichen des Temperaturgleichgewichtes wurde mit einem Hilger-$E_1$-Quarzspektrographen (System Littrow, Dispersion bei 2700 Å 0,27 mm/Å, 3,7 Å/mm) auf Lumière-$\sum$-Platten photographiert. Als Lichtquelle diente ein kondensierter Funken zwischen Aluminium oder Kupferelektroden unter Wasser. Als Vergleichsspektrum diente ein Eisenfunken**.

Bei einer Spaltbreite des Spektrographen von etwa 0,001 mm betrug das Auflösungsvermögen $\frac{\lambda}{\Delta\lambda}$ ungefähr 50 000 bei 2500 Å. Weiter ist bei 2700 Å 1 Å = 13,6 cm$^{-1}$, bei 2500 Å 1 Å = 16 cm$^{-1}$. Die Mindestbreite, mit der eine Rotationslinie auf der Platte erschien, war gleich der Breite einer Eisennormallinie, etwa 0,8 cm$^{-1}$ — bei 2500 Å etwa 0,05 Å. Wie groß die auf unendlich schmalen Spalt reduzierte Linienbreite ist, ist hier nicht berechnet worden, da die vorliegenden Untersuchungen mehr qualitativer Natur waren. Eine Verbreiterung einer Linie durch irgendwelche Ursachen kann jedenfalls erst beobachtet werden, wenn diese ein Anwachsen der Linienbreite über etwa 1 cm$^{-1}$ verursachen. Der Gebrauch von Instrumenten mit noch größerer Dispersion, wie sie z. B. Füchtbauer u. a. verwenden, erscheint wegen der damit verbundenen Lichtschwäche sehr schwierig. Sowohl die geringe Intensität der Lichtquelle in dem betreffenden Spektralbereich als auch die nur kleine Absorptionsfähigkeit molekularer Dämpfe würden sehr lange Expositionszeiten

---

* V. Henri et A. Castille, Bull. Soc. Chem. biol. **6**, 299, 1924.
** V. Henri, Phys. ZS. **14**, 516, 1913.

erfordern. Wir hatten schon nötig, bis zu einer Stunde zu exponieren, und da die Versuchsbedingungen während noch längerer Zeit kaum konstant zu halten sind, würde der Vorteil der größeren Dispersion hierdurch illusorisch gemacht werden. Ein Gitterspektrograph stand uns nicht zur Verfügung und führt aus denselben Gründen zu Schwierigkeiten.

Resultate. Es wurden untersucht Benzol, Orthodichlorbenzol und Paradichlorbenzol. Die Orthoverbindung ist ein starker Dipol mit einem Moment von $\mu = 20 \cdot 10^{-19}$ CGS, die beiden anderen sind keine oder äußerst schwache Dipole (Momente gemessen zu $0 \cdot 10^{-19}$ CGS)*. Alle drei Substanzen zeigen im Dampfspektrum eine Reihe sehr scharfer Schwingungskanten mit Rotationsfeinstruktur, die schon bei niedrigerem Dampfdruck, unterhalb 1 mm Hg bei 200 mm Schichtdicke erscheinen. Alle Banden sind nach Rot abschattiert.

Als Fremdgas diente Stickstoff in Bomben von 150 Atm. Mit Kohlendioxyd war ein genügend hoher Druck ohne besondere Komplikationen nicht zu erreichen (bei den dazu notwendigen hohen Temperaturen war die Dichtung des Rohres nicht mehr genügend).

Es traten nun vier Erscheinungen auf:

Erstens bei 5 Atm. Stickstoff eine Verbreiterung der Rotationslinien — also wie oben gesagt: eine Zunahme der Linienbreite bis über 1 $cm^{-1}$, dem Werte, der durch die Spaltbreite gegeben ist —, bei 10 Atm. Stickstoff sind die Rotationslinien bereits vollständig zusammengeflossen und lassen sich nicht mehr voneinander trennen. Da der Abstand zweier Rotationslinien im reinen Benzoldampf etwa 4 $cm^{-1}$ beträgt und wir weiter sagen können, daß die Linien dann nicht mehr getrennt werden können, wenn sich die Stellen, an denen die absorbierte Energie auf den halben Wert gesunken ist, berühren, so wäre in diesem Falle unter der Annahme, daß die Verbreiterung symmetrisch ist, die halbe Halbwertsbreite $\nu'$ auf 2 $cm^{-1}$ angewachsen. ($\nu'$ von der Linienmitte aus gerechnet.)

Zweitens tritt mit zunehmendem Stickstoffdruck wegen der stärker werdenden Linienverbreiterung auch eine stärkere Verbreiterung der Kanten auf, anfangs aber ohne meßbare Verschiebung. Eine Verschiebung fängt an, meßbar zu werden, bei 20 Atm. Stickstoff und steigt bei 150 Atm. bis auf 30 $cm^{-1}$. Die Werte sind in Fig. 2 in Kurvenform wiedergegeben. Die Verschiebung scheint für Benzol und Orthodichlorbenzol gleich groß zu sein, hingegen für die Paraverbindung größer. Bei 150 Atm. ist die Verbreiterung bereits so weit vorgeschritten, daß die Kanten in einer Bande anfangen,

* J. Errera, Phys. ZS. 27, 764, 1926.

Das ganze Rohr war in einem Luftthermostaten mit Quarzfenstern eingebaut. Die Substanz wurde in Glasampullen, meistens in Hexanlösung — da es sich um Substanzmengen von 0,001 g handelte — bei *D* eingeführt. Das Hexan ist absolut durchsichtig oberhalb 2000 Å, falls es erst sorgfältig gereinigt wird* — es absorbiert also nicht in dem Gebiet — 2500 bis 2700 Å —, wo die von uns untersuchten Substanzen absorbieren. Die eingebrachte Menge Hexan — 0,05 ccm —, welche im Rohr einen Partialdruck von etwa 200 mm hervorruft, hat noch keinen Einfluß auf das Absorptionsdampfspektrum der in ihr gelösten Substanz, wie durch Vorversuche sorgfältig festgestellt wurde. Der Partialdruck des Hexans ist auch zu vernachlässigen gegenüber dem des Fremdgases, der mindestens 5 Atm. betrug. Die Dampfdichte der Substanz sowie des Hexans wurde immer genügend unterhalb des Sättigungsdruckes bei der Temperatur des Rohres gehalten, damit nicht später eine eventuelle Übersättigung der Substanz — Kondensation — eine Intensitätsänderung der Absorption hätte vortäuschen können.

Nach Erreichen des Temperaturgleichgewichtes wurde mit einem Hilger-$E_1$-Quarzspektrographen (System Littrow, Dispersion bei 2700 Å 0,27 mm/Å, 3,7 Å/mm) auf Lumière-$\sum$-Platten photographiert. Als Lichtquelle diente ein kondensierter Funken zwischen Aluminium oder Kupferelektroden unter Wasser. Als Vergleichsspektrum diente ein Eisenfunken**.

Bei einer Spaltbreite des Spektrographen von etwa 0,001 mm betrug das Auflösungsvermögen $\frac{\lambda}{\Delta \lambda}$ ungefähr 50 000 bei 2500 Å. Weiter ist bei 2700 Å 1 Å = 13,6 cm$^{-1}$, bei 2500 Å 1 Å = 16 cm$^{-1}$. Die Mindestbreite, mit der eine Rotationslinie auf der Platte erschien, war gleich der Breite einer Eisennormallinie, etwa 0,8 cm$^{-1}$ — bei 2500 Å etwa 0,05 Å. Wie groß die auf unendlich schmalen Spalt reduzierte Linienbreite ist, ist hier nicht berechnet worden, da die vorliegenden Untersuchungen mehr qualitativer Natur waren. Eine Verbreiterung einer Linie durch irgendwelche Ursachen kann jedenfalls erst beobachtet werden, wenn diese ein Anwachsen der Linienbreite über etwa 1 cm$^{-1}$ verursachen. Der Gebrauch von Instrumenten mit noch größerer Dispersion, wie sie z. B. Füchtbauer u. a. verwenden, erscheint wegen der damit verbundenen Lichtschwäche sehr schwierig. Sowohl die geringe Intensität der Lichtquelle in dem betreffenden Spektralbereich als auch die nur kleine Absorptionsfähigkeit molekularer Dämpfe würden sehr lange Expositionszeiten

* V. Henri et A. Castille, Bull. Soc. Chem. biol. **6**, 299, 1924.

** V. Henri, Phys. ZS. **14**, 516, 1913.

erfordern. Wir hatten schon nötig, bis zu einer Stunde zu exponieren, und da die Versuchsbedingungen während noch längerer Zeit kaum konstant zu halten sind, würde der Vorteil der größeren Dispersion hierdurch illusorisch gemacht werden. Ein Gitterspektrograph stand uns nicht zur Verfügung und führt aus denselben Gründen zu Schwierigkeiten.

Resultate. Es wurden untersucht Benzol, Orthodichlorbenzol und Paradichlorbenzol. Die Orthoverbindung ist ein starker Dipol mit einem Moment von $\mu = 20 \cdot 10^{-19}$ CGS, die beiden anderen sind keine oder äußerst schwache Dipole (Momente gemessen zu $0 \cdot 10^{-19}$ CGS)*. Alle drei Substanzen zeigen im Dampfspektrum eine Reihe sehr scharfer Schwingungskanten mit Rotationsfeinstruktur, die schon bei niedrigerem Dampfdruck, unterhalb 1 mm Hg bei 200 mm Schichtdicke erscheinen. Alle Banden sind nach Rot abschattiert.

Als Fremdgas diente Stickstoff in Bomben von 150 Atm. Mit Kohlendioxyd war ein genügend hoher Druck ohne besondere Komplikationen nicht zu erreichen (bei den dazu notwendigen hohen Temperaturen war die Dichtung des Rohres nicht mehr genügend).

Es traten nun vier Erscheinungen auf:

Erstens bei 5 Atm. Stickstoff eine Verbreiterung der Rotationslinien — also wie oben gesagt: eine Zunahme der Linienbreite bis über 1 $cm^{-1}$, dem Werte, der durch die Spaltbreite gegeben ist —, bei 10 Atm. Stickstoff sind die Rotationslinien bereits vollständig zusammengeflossen und lassen sich nicht mehr voneinander trennen. Da der Abstand zweier Rotationslinien im reinen Benzoldampf etwa 4 $cm^{-1}$ beträgt und wir weiter sagen können, daß die Linien dann nicht mehr getrennt werden können, wenn sich die Stellen, an denen die absorbierte Energie auf den halben Wert gesunken ist, berühren, so wäre in diesem Falle unter der Annahme, daß die Verbreiterung symmetrisch ist, die halbe Halbwertsbreite $\nu'$ auf 2 $cm^{-1}$ angewachsen. ($\nu'$ von der Linienmitte aus gerechnet.)

Zweitens tritt mit zunehmendem Stickstoffdruck wegen der stärker werdenden Linienverbreiterung auch eine stärkere Verbreiterung der Kanten auf, anfangs aber ohne meßbare Verschiebung. Eine Verschiebung fängt an, meßbar zu werden, bei 20 Atm. Stickstoff und steigt bei 150 Atm. bis auf 30 $cm^{-1}$. Die Werte sind in Fig. 2 in Kurvenform wiedergegeben. Die Verschiebung scheint für Benzol und Orthodichlorbenzol gleich groß zu sein, hingegen für die Paraverbindung größer. Bei 150 Atm. ist die Verbreiterung bereits so weit vorgeschritten, daß die Kanten in einer Bande anfangen,

---

* J. Errera, Phys. ZS. 27, 764, 1926.

zusammenzufließen zu breiten flachen Banden, ähnlich denjenigen, die wir in Lösungsspektren finden.

Die Verschiebungen treten immer in Richtung nach Rot auf, also nach kleineren Frequenzen. Die starke Verbreiterung macht eine genaue Messung unmöglich, nur eine ungefähre Schätzung des Maximums in einer verbreiterten Bande, entsprechend der Lage der früheren Kante, gibt einen Anhaltspunkt.

Als dritte Erscheinung finden wir eine fortschreitende Zunahme der absorbierten Energie im Gegensatz zu dem, was die obengenannten Autoren bei Atomspektren beobachteten. Diese Absorption entspricht bei Benzol und Orthodichlorbenzol z. B. bei 150 Atm. Stickstoffdruck einer solchen, wie wir sie in reinem Dampf von etwa fünfmal größerem Partialdruck finden würden. Bei Paradichlorbenzol ist sie sogar noch stärker.

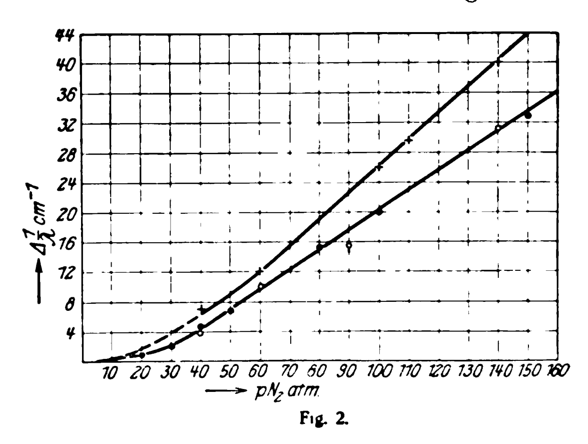


Fig. 2.

Als vierte Erscheinung möchten wir das Erscheinen neuer Kanten, welche in reinem Dampf bei dem angewandten Partialdruck noch nicht sichtbar sind, betrachten. Teilweise scheinen sie identisch zu sein mit denen, die im reinen Dampfe von höherem Partialdruck auftreten, und ihr Erscheinen wäre also einfach eine Folge der allgemeinen Zunahme der absorbierten Energie. Teilweise aber scheint dieses nicht der Fall zu sein. Die sehr starke Verschwommenheit zusammen mit der Verschiebung macht eine genaue Angabe der Lagen der Bandenmaxima und damit eine Identifikation schwierig. Wir möchten aber die Möglichkeit, daß wirklich neue Banden, d. h. solche, die in reinem Dampfe nie auftreten, bei hohen Fremdgasdrucken erscheinen, nicht ausschalten.

Am Intensitätsverhältnis der ursprünglichen Kanten scheint sich nichts oder nur wenig geändert zu haben.

Es ist nun leider bei unserer Methode mit einem Prismenspektralapparat nicht möglich, durch Photometrierung genaue Resultate über Verbreiterung, Verschiebung und Intensitätssteigerung zu erhalten.

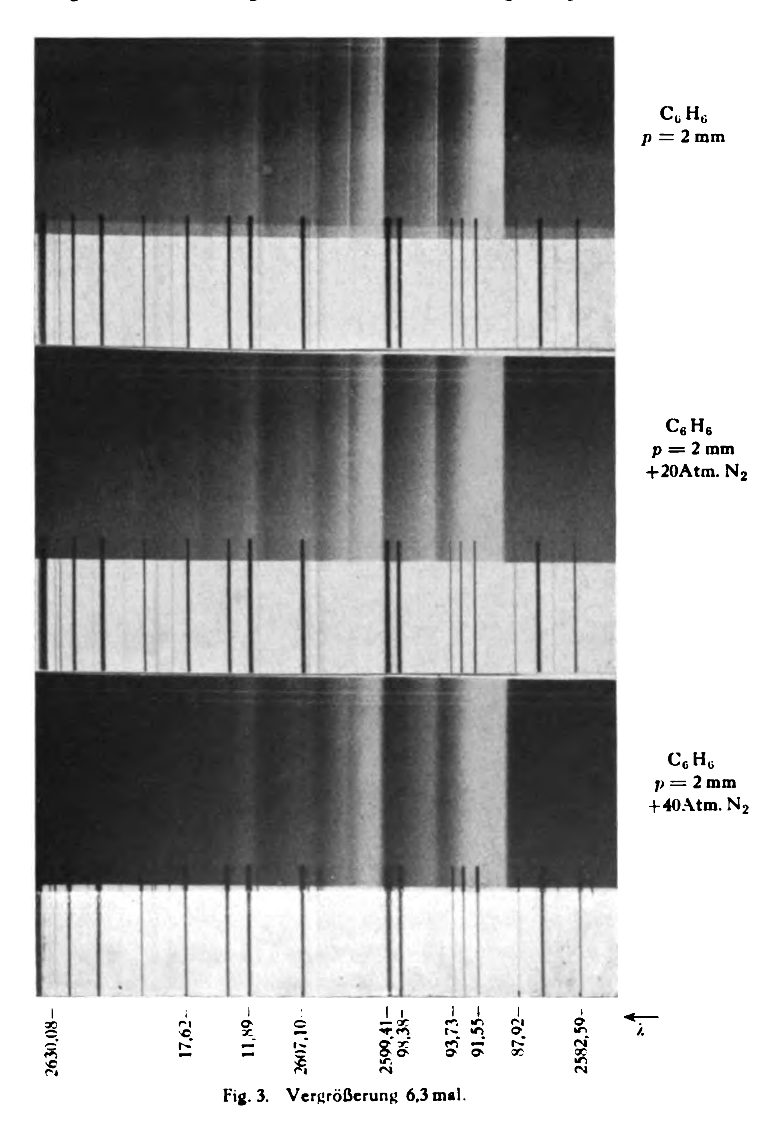



Fig. 3. Vergrößerung 6,3 mal.

Die Bestimmung der Absorptionskurve einer Rotationslinie von 1 bis 4 $cm^{-1}$ Breite, entsprechend 0,017 bis 0,068 mm auf der Originalplatte, und dadurch eine genaue Festlegung der Halbwertsbreiten ist uns bei einer

so geringen Totalbreite der Linie nicht möglich. Auch die Intensitätszunahme ist nicht ohne weiteres zu photometrieren, da man eine frühere Kante oder Gruppe von Rotationslinien durch das Erscheinen neuer Kanten und das Zusammenfließen des Ganzen nicht mehr zurückfinden kann. Als spezielle Schwierigkeit kommt noch hinzu, daß der kontinuierliche Untergrund, den uns der Unterwasserfunken liefert, in Wirklichkeit nicht absolut kontinuierlich ist. Neben einigen Absorptionslinien und Emissionslinien und den „Wasserbanden" zeigt er Stellen

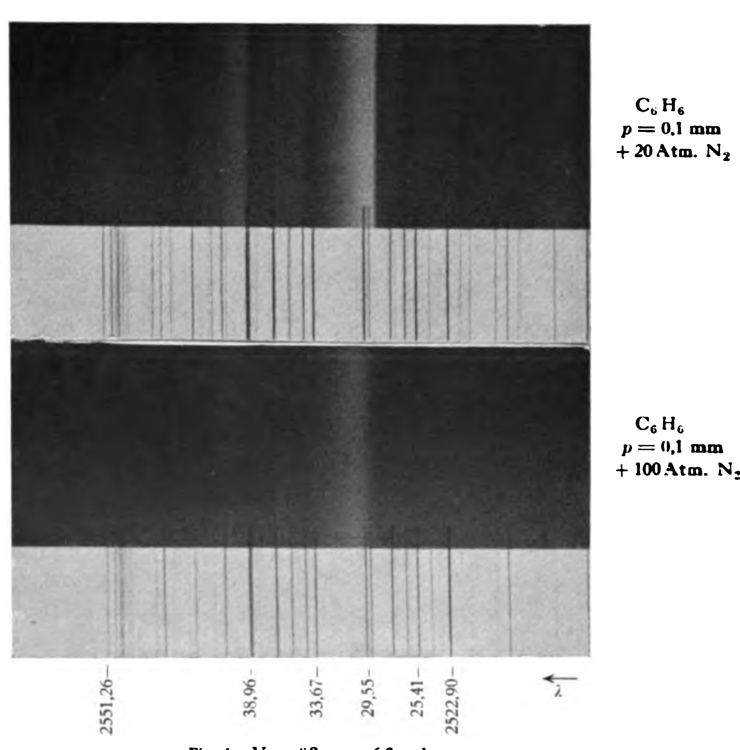



Fig. 4. Vergrößerung 6,3 mal.

wechselnder Schwärzung, die in ihrer Lage nicht konstant sind, und von unkontrollierbaren Versuchsbedingungen, unter denen der Funken arbeitet, abhängen. Man kann also nicht eine allgemein gültige Schwärzungskurve feststellen. Und doch ist diese Lichtquelle die einzige, die bei 2500 Å noch genügend Intensität liefert. Eine Wasserstoffentladungsröhre würde Belichtungszeiten erfordern, bei denen die Versuchsbedingungen viel weniger konstant zu halten wären.

Fig. 3 zeigt eine Aufnahme von reinem Benzoldampf von 2 mm Partialdruck, bei 0, 20 und 40 Atm. Stickstoffdruck, Fig. 4 Benzoldampf von 0,1 mm bei 20 und 100 Atm. Stickstoffdruck.

Diskussion. Wenn wir zuerst die Verbreiterung der Rotationslinien betrachten, so könnten wir vier verschiedene Ursachen angeben.

1. Der Dopplereffekt. Dieser beträgt bei der Temperatur, bei welcher die Versuche stattfanden (290 bis 300° abs.), etwa 0,001 Å, eine Verbreiterung, die in unserem Falle unmeßbar ist. Da weiter unsere Versuche bei konstanter Temperatur stattfanden, so können wir den Effekt bei der Zunahme der Linienbreite außer Betracht lassen.

2. Eine Verbreiterung verursacht durch die Wirkung gleichartiger Molekel (oder Atome) aufeinander. Für diese Verbreiterung hat Holtsmark* — im Falle des Atoms — eine Theorie auf klassischer Grundlage gegeben. Mensing** behandelt für Alkaliatome das quantentheoretische Analogon. Der klassische Kopplungseffekt führt zu einer Linienverbreiterung proportional der Quadratwurzel aus der Dampfdichte (bei größeren Dampfdichten nach Schütz***), der quantentheoretische Kommensurabilitätseffekt ergibt am Rande der Linie in erster Näherung eine Verbreiterung proportional der Dampfdichte. Der Effekt wurde an Atomabsorptionslinien untersucht von B. Trumpy ****, und zwar versuchte er ihn zu trennen von einer dritten Ursache der Verbreiterung:

3. Die Wirkung der Zusammenstöße gleichartiger oder ungleichartiger Molekeln aufeinander, welche Lorentz † theoretisch behandelt hat. Als Folge der Zusammenstöße ergibt sich eine „Stoßverbreiterung“ der Linien, die symmetrisch ist und proportional dem Druck anwächst.

4. Als vierte Ursache käme noch der Starkeffekt in Betracht, hervorgerufen durch die molekularen Felder. Dieser führt bei inhomogenen Feldern zu einer Verbreiterung, die symmetrisch ist, bei homogenen Feldern zu einer Verbreiterung, die bei hohen Feldstärken asymmetrisch werden kann und einer Rot- oder Violettverschiebung gleichkommt.

Wir haben nun bei reinen molekularen Dämpfen bis zu beträchtlichen Partialdrucken weder eine Linienverbreiterung noch eine Verschiebung beobachtet. Für Benzoldampf und Halogenbenzole bis zum Sättigungsdruck bei Zimmertemperatur, zweiatomigen Schwefeldampf bis

* J. Holtsmark, ZS. f. Phys. **34**, 722, 1925.
** L. Mensing, ebenda **34**, 611, 1925.
*** W. Schütz, ebenda **45**, 30, 1927.
**** B. Trumpy, ebenda **34**, 715, 1925; **40**, 594, 1926.
† H. A. Lorentz, Proc. Amsterdam **8**, 501, 1906.

50 mm bei 750°, Schwefeldioxyd bis 2 Atm., Schwefelkohlenstoff bis 400 mm und für viele andere Substanzen wurde an den sehr scharfen Rotationslinien weder die geringste Verbreiterung — d. h. über die durch die Spaltweite gegebene Linienbreite hinaus (siehe oben) — noch eine Verschiebung beobachtet. Da wir bei unseren Versuchen die Dampfdichte der absorbierenden Molekel zwischen 0,1 und 10 mm hielten, so sind die hier beobachteten Linienverbreiterungen keinesfalls auf einen Holtsmarkschen Kopplungseffekt — verursacht durch gleichartige absorbierende Molekeln — zurückzuführen.

Auch ein Starkeffekt ist in dem Druckbereich von 5 bis 10 Atm. Zusatzgas noch nicht in meßbarer Größe zu erwarten (in Analogie mit den Resultaten an Atomspektren, wo bei 30 Atm. Fremdgas noch kein solcher Effekt zu finden war).

Wir können also bei Zusatz von 5 bis 10 Atm. Stickstoff vorerst für die Linienverbreiterung allein die Lorentzsche Stoßdämpfung verantwortlich machen. Setzen wir (siehe oben) die halbe Halbwertsbreite einer Linie bei 10 Atm. Stickstoffdruck zu 2 cm$^{-1}$ an, so können wir nach Lorentz überschlagsweise den Stoßradius eines Benzolmoleküls berechnen.

Für die Stoßzahl $Z$ gilt nach Lorentz:

$$Z = 2 \cdot \sigma^2 \cdot n_1 \cdot \sqrt{\pi} \cdot \sqrt{C_m^2} \cdot \sqrt{\frac{2}{3} \cdot \frac{m + m_1}{m_1}},$$

wo $m$ die Masse eines absorbierenden, $m_1$ die Masse eines zugesetzten Moleküls ist, $n_1$ ist die Zahl der zugesetzten Molekeln pro Volumeneinheit, $\sigma$ die Summe der zwei Molekülradien und $C_m^2$ das mittlere Geschwindigkeitsquadrat für die Molekel des absorbierenden Gases.

Weiter ist die halbe Halbwertsbreite $\nu_1 = \frac{1}{\tau} = Z$, wenn $\tau$ die mittlere Zeit zwischen zwei Störungen (Stößen) ist. Für 300° abs. und einen Stickstoffdruck von 10 Atm. findet man auf diese Weise:

$$\sigma = 3{,}6 \text{ Å}.$$

Nach den Tabellen von Landolt-Börnstein ist der gaskinetisch berechnete Radius der $N_2$-Molekel 1,5 bis 1,6 Å, der aus dem Stoßquerschnitt $0{,}767 \cdot 10^{-15}$ cm$^2$ berechnete Stoßradius ebenfalls 1,6 Å. Für das Benzolmolekül ergibt sich hieraus ein Stoßradius von 3,6 — 1,6 = 2 Å.

Nach V. Henri * kann man aus dem Absorptionsspektrum des Benzols einen Radius von etwa 1 Å berechnen (bei 0,9 Å Abstand der C-Atome).

* V. Henri, Structure des Molécules. Paris 1925.

Die Übereinstimmung ist in Anbetracht der großen Ungenauigkeit unserer Messungen nicht zu schlecht. Hieraus ergibt sich, daß der Stoßradius und der aus dem Trägheitsmoment berechnete Radius für das Benzolmolekül von der gleichen Größenordnung sind, wie es auch beim $N_2$-Molekül der Fall ist. Hier besteht ein Unterschied zu den Ergebnissen bei Atomen, für welche der Stoßradius vielfach größer als der gaskinetische gefunden wurde *, obwohl in letzter Zeit dieses Resultat bezweifelt wird **.

Es sei noch darauf hingewiesen, daß die nach der oben angeführten Gleichung berechnete Stoßzahl $Z$ bei einem Stoßradius von 2 Å für Benzol und bei 10 Atm. Stickstoffdruck sich zu $6 \cdot 10^{10}$ ergibt. Die Grundfrequenz für die erste infrarote Schwingung der Benzolmolekel, berechnet aus $\nu_{rot} = \frac{h}{4\pi^2 I}$, wo $I = 35 \cdot 10^{-40}$ ***, ist $0{,}5 \cdot 10^{11}$. Aus $Z$ folgt die Zeit $\tau = 1/Z$ zwischen zwei Störungen zu $1.7 \cdot 10^{-11}$ sec, aus $\nu_{rot}$ die Dauer einer Rotation zu $2 \cdot 10^{-11}$ sec, also von gleicher Größenordnung. Eine sehr starke Störung der gequantelten Rotation ist also nach der Bohrschen Theorie zu erwarten.

Da der Druckbereich, über welchen wir die Verbreiterung verfolgen konnten, sehr klein ist — von 5 bis 10 Atm. —, so läßt sich leider die von der Lorentzschen Theorie geforderte Proportionalität mit dem Drucke nicht kontrollieren. Die geforderte Symmetrie der Verbreiterung scheint vorhanden.

Die Druckverbreiterung scheint für alle drei untersuchten Substanzen in gleicher Größe aufzutreten. Ein anderes Resultat ist bei der relativen Ungenauigkeit unserer Untersuchungen auch nicht zu erwarten. Eine Änderung von $m$ und $C_m$ in der Lorentzschen Formel für $Z$, wenn $m$ und $C_m$ statt für Benzol für ein Dichlorbenzol eingesetzt werden, wobei $m$ größer und $C_m$ kleiner wird, bewirkt eine für uns unmeßbare Änderung von $Z$ und damit von $\nu'$.

Anders liegt die Sache bei der Verschiebung. Diese tritt nicht gleichmäßig auf für die drei untersuchten Substanzen. Zunächst sei nochmals betont, daß durch die sehr starke Druckverbreiterung der Rotationslinien bei einem Drucke von 20 bis 30 Atm., bei welchem die Verschiebung meßbar wird, die eigentliche Kante bereits verschwunden ist

* Chr. Füchtbauer und H. Bartels, ZS. f. Phys. **4**, 337, 1921; Chr. Füchtbauer, G. Joos und O. Dinkelacker, Ann. d. Phys. **71**, 204, 1923; R. Minkowski, ZS. f. Phys. **36**, 839, 1926; W. Kuhn, Det Kgl. Dansk. Vid. Selks. Math. fys. Meddelelser **7**, 12, 1926; B. Trumpy, ZS. f. Phys. **34**, 715, 1925; **40**, 594, 1926.

** W. Schütz, ebenda **45**, 30, 1927.

*** V. Henri, Structure des Molécules. Paris 1925.

und nur über das Intensitätsmaximum der verbreiterten Bande sich etwas aussagen läßt. Die Verschiebung scheint auch nicht direkt mit dem Dipolmoment der absorbierenden Molekel zusammenzuhängen, da die Paraverbindung ohne Moment mehr verschoben wird als die Orthoverbindung mit und das Benzol ohne Moment, wobei die letzten zwei Verbindungen ungefähr gleich viel verschoben werden.

Über die Verschiebung der Kanten von Benzol, wenn dieses in verschiedenen Lösungsmitteln gelöst ist, macht V. Henri* genauere Angaben. In der folgenden Tabelle haben wir die Werte dieser Verschiebungen gegenüber der Lage in reinem Dampfe in $cm^{-1}$ für eine Bande bei 2500 Å unter $\Delta_{beob.}$ angegeben. Weiter sind dort die Dichten $D$, das Volumen eines GM in Kubikzentimetern bei Zimmertemperatur, die Anzahl Molekeln des Lösungsmittel $N$ pro Kubikzentimeter — die Zahl der gelösten Benzolmolekeln ist dabei zu vernachlässigen —, das Dipolmoment $\mu$, die Dielektrizitätskonstante $K$ und das Produkt $N.\mu$ — die Polarisation — angeführt. Schließlich haben wir unter $\Delta'_{ber.}$ eine Verschiebung angegeben, welche wir finden würden, wenn wir zu reinem Benzoldampf Stickstoff zufügen würden unter einem solchen Druck, daß die Anzahl der Stickstoffmolekeln pro Kubikzentimeter gleich der Anzahl der Molekeln des entsprechenden Lösungsmittels pro Kubikzentimeter wäre. Durch Extrapolation aus der Kurve für Benzol in Fig. 2 wurde dann $\Delta'_{ber.}$ gefunden. Wir haben dieses getan, weil erstens Stickstoff kein Dipolmoment besitzt, zweitens, weil die Verhältnisse bei einem Fremdgas besser zu übersehen sind. Wir sind uns wohl bewußt der Tatsache, daß die Verschiebung jedenfalls auch von der Art des Zusatzgases abhängt. Da Stickstoff aber auch noch völlig inert ist und also zu keinen Molekülassoziationen Anlaß geben wird, so gibt er uns die Möglichkeit, die Wirkungen der verschiedenen Molekülsorten unter Ausschaltung der Molzahl zu vergleichen in bezug auf Polarisation, Assoziation usw. mit einem möglichst einfachen Falle, der wenigstens frei ist von diesen letzten Effekten und so gewissermaßen als Vergleichsnorm dienen könnte.

Aus der Tabelle sieht man, daß die aus der Molekeldichte zu erwartende Verschiebung $\Delta'$ durchweg kleiner ist als die beobachtete, außer für Wasser, was aber bei der sehr starken Polymerisation des Wassers bei Zimmertemperatur weiter nicht verwunderlich ist. Wir haben darum Wasser zu einem weiteren Vergleich nicht mehr benutzt. Vielleicht müßte man eine ähnliche Ausnahme für Äther machen. Man sieht aber ferner,

* V. Henri, Journ. de phys. 3, 181, Juni 1922.

| Substanz | $D$ | $V/GM$ ccm | $N$/ccm . $10^{22}$ | $\mu$ . $10^{19}$ | $K$ | $\Delta'$ $cm^{-1}$ ber. | $\Delta$ $cm^{-1}$ beob. | $N . \mu$ . $10^3$ | $\frac{\Delta}{\Delta'}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $H_2O$ . . . . | 1,0 | 18 | 3,36 | 10,4 | 81 | 324 | 100 | — | — |
| $CH_3OH$ . . . | 0,80 | 40 | 1,52 | 14,3 | 31 | 142 | 225 | 21,7 | 1,5 |
| $C_2H_5OH$. . . | 0,79 | 57 | 1,06 | 14? | 26 | 102 | 249 | 14,8 | 2,5 |
| $C_5H_{12}$ . . . . | 0,63 | 114 | 0,53 | 0 | 1,86 | 51 | 287 | 0 | 5,6 |
| $C_6H_{14}$ . . . . | 0,66 | 130 | 0,47 | 0 | 1,86 | 45 | 287 | 0 | 6,4 |
| $(C_2H_5)_2O$ . . | 0,72 | 103 | 0,59 | 14,2 | 4,37 | 57 | 287 | 8,4 | 5,0 |
| $C_6H_6$ . . . . | 0,88 | 89 | 0,68 | 0 | 2,25 | 65 | 364? | 0 | 5,6 |
| $CCl_4$ . . . . | 1,58 | 97,5 | 0,62 | 0 | 2,29 | 60 | 456 | 0 | 7,6 |

Die Angabe $\mu = 0$ bedeutet: $\mu$ ist sehr klein. Die Messungen des Dipolmoments sind auf etwa 1% genau. Das Produkt $N . \mu$, die Polarisation, wird darum bei $\mu = 0$ immer noch einen von Null verschiedenen Wert haben. Es bestehen bedeutende Unterschiede zwischen den Dipolmomenten einer Substanz, je nachdem sie flüssig oder dampfförmig ist. Unsere Werte beziehen sich auf die Flüssigkeitsform bei Zimmertemperatur. Wie uns Dr. Sänger freundlichst mitteilte, werden diese Unterschiede nach der Ansicht von P. Debye durch verschiedenartige Assoziationen der Dipole in der Flüssigkeit hervorgerufen, wobei entweder Neutralisation oder Verstärkung des Dipolmoments auftritt. Die in Flüssigkeiten gemessenen Dipolmomente sind also nur Mittelwerte.

daß das Verhältnis $\Delta/\Delta'$ der beobachteten zu der zu erwartenden Verschiebung einen gewissen Gang mit der Polarisation zeigt: es ist dort am kleinsten, wo $N . \mu$ am größten ist. Derselbe Gang zeigt sich bereits mit der Molzahl. Er verläuft nicht so, wie man erwarten sollte, wenn die Polarisation einen starken Einfluß auf die Verschiebung ausüben würde. Jedenfalls zeigt er klar, daß andere, viel stärkere Effekte für die Verschiebung verantwortlich sind.

Kronenberger und Pringsheim* haben die Absorption von flüssigem und festem Benzol bei — 180° untersucht. Sie finden für das flüssige Benzol eine Verschiebung von 16 Å = 256 $cm^{-1}$ bei 2500 Å (also einen kleineren Wert, als V. Henri angibt; wir haben in der Tabelle den Wert von Henri beibehalten, weil er ihn zusammen mit denen für die anderen Lösungsmittel angibt). Die Verbreiterung der Banden ist dabei stärker als beim festen Benzol bei — 180°, wo aber die Verschiebung größer ist: 19 Å = 304 $cm^{-1}$.

Es ist auffallend, daß das Spektrum des festen Benzols, abgesehen von Verbreiterung und Verschiebung, in bezug auf die Kanten identisch ist mit dem des Dampfes und der Flüssigkeit. Dieses beweist, daß die Vibrationen der Molekel im Kristallgitter nur gestört werden, nicht ganz andere sind.

* A. Kronenberger und P. Pringsheim, ZS. f. Phys. **40**, 75, 1926.

Diese Störungseffekte (die wohl ähnlich einem Holtsmark- bzw Starkeffekt beim Dampfe verlaufen) scheinen also bei der Flüssigkeit und der festen Substanz gleicher Art zu sein, nur treten sie im zweiten Falle noch stärker auf. Die Molekeldichte ist beide Male ungefähr gleich; es scheint, als ob die Fixierung der Molekel bei der festen Substanz gegenüber der ungeordneten Bewegung bei der Flüssigkeit eine Verstärkung der Effekte zur Folge hat. Eventuell überlagert sich noch eine weitere Störungsquelle.

Die Lorentzsche Stoßdämpfung fehlt bei der festen Substanz. Durch ihr Fehlen erklärt sich wohl die geringere Verbreiterung in diesem Falle gegenüber dem der Flüssigkeit, wo sie jedenfalls noch sehr stark vorhanden ist.

Auf die Frage, welche Effekte diese Wirkungen bei Flüssigkeit und fester Substanz auslösen, geben obenstehende Überlegungen keine Antwort.

Als sehr merkwürdige Tatsache sei noch erwähnt: die beim Unterwasserfunken in Absorption auftretenden Wasserbanden bei 3000 Å sind in ihrer Lage genau gleich denjenigen Emissionsbanden in reinem Wasserdampf von geringem Partialdruck und nicht merkbar verbreitert (in einer Geisslerröhre z. B.), obwohl beim Funken jedenfalls ungeheure Drucke herrschen.

Ähnliche Verbreiterungen und Verschiebungen treten beim Bogen und Funken unter Druck auf. Stark deutet dieses als einen Starkeffekt, hervorgerufen durch molekulare Felder*. Auch in homogenen elektrischen Feldern scheint neben einer Verbreiterung — die normale Aufspaltung — bei sehr hohen Feldstärken eine Verschiebung aufzutreten, dadurch verursacht, daß die Intensitäten der Starkkomponenten nicht symmetrisch auf beiden Seiten der Linie verteilt sind, sondern hauptsächlich auf einer Seite — entweder rot oder violett —, wobei dann der Schwerpunkt der aufgespaltenen Linie quasi verschoben scheint**.

Eine Inhomogenität des Feldes ruft nur eine reine Verbreiterung hervor. Es ist nicht klar, wie wir bei molekularen Feldern etwas anderes und damit eine Quasiverschiebung erwarten könnten.

Jedenfalls ist der beobachtete Effekt an Emissionslinien und -banden von Atomen und Molekülen bei elektrischen Feldern sehr klein, verglichen mit den bei unseren Versuchen beobachteten Werten. Eine Pro-

* J. Stark, Wien-Harms Hdb. d. Exp.-Phys. XXI, S. 527.
** J. Stark, ebenda XXI., S. 400 ff, 502.

portionalität der Verschiebung mit der Molekelzahl im Falle des Zusatzgases ist bei uns vorhanden. Eine direkte Abhängigkeit von der Polarisation fehlt.

Obwohl bei unseren Versuchen eine gewisse Analogie mit dem oben beschriebenen Starkeffekt besteht, können wir die Frage, ob die durch hohen Fremdgasdruck oder Lösungsmittel hervorgerufenen Verschiebungen einem molekularen Starkeffekt zuzuschreiben sind, nicht als gelöst betrachten.

Ebenso läßt sich für die sehr starke Zunahme der Absorption bei unseren Versuchen keine Erklärung finden. Zwar ruft der Starkeffekt auch eine solche Zunahme hervor, diese ist aber bei uns ungleich viel stärker. Es sei nochmals hervorgehoben, daß wir immer mit stark ungesättigtem Dampf arbeiteten, so daß die Zunahme der Absorption nicht etwa durch Konzentrationsänderungen des Dampfes — wie ein eventuelles Sichlösen von kondensierter Substanz in dem Zusatzgas — hervorgerufen werden konnte.

Die Zunahme ist am größten bei dem Paradichlorbenzol ohne Dipol, moment, das auch die größte Verschiebung zeigt. Es ist sicher, daß nur durch die Zusammenstöße und die damit zusammenhängende Möglichkeit der Abgabe der Anregungsenergie der angeregten Molekel durch Stöße zweiter Art dieser Molekel mit Fremdmolekeln eine solche Zunahme der Absorption nicht hervorgerufen werden kann. Wenn auch die Lebensdauer der angeregten Molekel auf Null heruntergesetzt würde, würde die Zunahme der Anzahl anregungsfähiger Molekeln in keiner Übereinstimmung mit dem beobachteten Effekt stehen. [Das Verhältnis angeregter zu Normalmolekel, der $f_k$-Wert, ist für Benzol etwa $10^{-8}$, die Zahl der Normalmolekeln könnte also höchstens von ($1$ bis $10^{-8}$) auf 1 wachsen, also die absorbierte Energie nur um ihren $10^{-8}$ten Teil, während sie bei unseren Versuchen bis zu etwa ihrem fünffachen Werte anwächst.]

Dieser Effekt ist also ähnlich dem Starkeffekt, nur wiederum, wie bei der Verschiebung, von ganz anderer Größenordnung.

In mehreren Arbeiten behandelt G. Scheibe* das Problem der Verschiebung von Absorptionskanten in Lösungen. Er findet dort eine Zunahme der Verschiebung mit dem Dipolmoment des Lösungsmittels, geht dabei allerdings von der Voraussetzung aus, daß die Lagen der Absorptionskanten in Hexan als Lösungsmittel die Normallagen darstellen. In reinem, verdünntem Dampfe hingegen seien sie verschoben. Diese

* G. Scheibe, Chem. Ber. **57**, 1330, 1924; **58**, 586, 1925; **59**, 1321, 2617, 1926.



Annahme scheint uns nicht erlaubt. Sowohl die Versuche an Atomen sowie unsere eigenen Versuche zeigen deutlich eine Zunahme der Störungen entweder mit zunehmendem Partialdruck, oder bei Zufügung eines Fremdgases. In Hexanlösung haben wir zum mindesten eine außerordentlich starke Stoßdämpfung.

Weiter ist uns der Unterschied in der Verschiebung für z. B. Lösungen von Benzol in Tetrachlorkohlenstoff, Hexan oder flüssiges Benzol nicht klar. Alle drei Substanzen haben in diesem Falle die gleichen, sehr kleinen Dipolmomente — etwa 0,06 bis $0{,}08 \cdot 10^{-18}$. Nach der Hypothese von G. Scheibe müßten sie alle drei gleich große Verschiebungen zeigen. Wenn man aber diese Theorie nicht gelten lassen kann, fällt auch die Zunahme der Verschiebung mit steigendem Dipolmoment.

Als letztes bliebe noch das Erscheinen neuer Kanten. Wie bereits gesagt, ist es bei uns sehr schwer, die stark verbreiterten und verschobenen Kanten genau zu identifizieren. Neben solchen, deren Erscheinen einfach durch die Zunahme der absorbierten Energie zu erklären ist, und deren Lagen sich genau decken mit denen der im reinen Absorptionsspektrum der betreffenden Substanz auftretenden Kanten, scheinen eben auch wirklich „neue" Kanten aufzutreten. Auch hier zeigt sich wieder eine gewisse Analogie mit dem Auftreten verbotener Linien beim Starkeffekt.

Zusammenfassend wäre also zu sagen, daß für die symmetrische Verbreiterung der Rotationslinien beim Zufügen eines Fremdgases von hohem Drucke zu einem absorbierenden Molekulardampf von geringem Partialdruck die Lorentzsche Stoßdämpfung bis zu 10 Atm. Fremdgasdruck eine genügende Erklärung gibt. Für die bei noch höheren Fremdgasdrucken auftretende starke Zunahme der Verbreiterung, wie auch für die Verschiebung der Kanten, die Zunahme der absorbierten Energie und ein eventuelles Erscheinen neuer Kanten sind andere Effekte verantwortlich. Ihre Wirkungen zeigen gewisse Analogien mit dem Starkeffekt, ohne daß wir bestimmte Aussagen über ihre Natur machen können. Sie scheinen im Vergleich zum Starkeffekt sehr groß. Jedenfalls hat die Polarisation keinen überwiegenden Einfluß, da der Gang der Verschiebung umgekehrt dem der Polarisation verläuft. Bei einem Zusatzgas zeigt sich eine Proportionalität zwischen Verschiebung und Molekelzahl.

Vorliegende Arbeit wurde im Phys.-Chem. Institut der Universität Zürich ausgeführt. Für die weitgehende Überlassung der Hilfsmittel des Instituts und das große persönliche Interesse ist der Verfasser Herrn Prof. Dr. Victor Henri zu großem Danke verpflichtet.

---

# Messungen über den Zusammenhang von Kanalstrahlen und Kathodensprung bei Glimmentladung an Oxydkathoden und eine hierbei sich ergebende neue Methode zur Bestimmung der Austrittsarbeit*.

Von **Gerhard Schmerwitz** in Berlin.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 2. März 1928.)

Die Abhängigkeit der Kanalstrahlen vom Kathodensprung, die bei Glimmentladung an einer Calciumoxydkathode gemessen wird, zeigt eine Unstetigkeit bei etwas über 2 Volt. Die Vermutung eines Zusammenhanges mit der Richardsonschen Austrittsarbeit wird durch Messungen im Hochvakuum bestätigt. Hier gibt eine Sondenmessung an der Oberfläche des Oxyds als Maximum der Aufladung unabhängig von der Stromstärke die Größe des Austrittspotentials bei CaO, BaO und SrO in guter Übereinstimmung mit den bekannten, aus dem ersten Richardsonschen Gesetz berechneten Werten.

I. Erst kürzlich wurde in der ZS. f. Phys. eine theoretische Arbeit** über eine neue Ableitung der Richardsonschen Formel der Elektronenemission veröffentlicht. Diese stützte sich auf die Fermi-Diracsche Statistik und die Wellenmechanik. Die Einführung der Wellenmechanik in die Behandlung der Elektronenemission ergab als notwendige Folgerung die Existenz eines Potentialsprunges an der Kathodenoberfläche, wie er ähnlich auch der Ableitung von E. Riecke*** von vornherein zugrunde gelegt wurde. Darüber hinaus erfolgt hier eine bisher nicht mögliche Erweiterung in der Erklärung der Einwirkung monomolekularer Gasschichten auf die Größe des Potentialsprunges. Obgleich nach diesen theoretischen Überlegungen die Existenz eines Potentialsprunges mit Sicherheit gefordert wird, sind bisher noch keine Untersuchungen bekannt geworden, die dieses auch experimentell bestätigten.

In der vorliegenden Arbeit ergab sich nun im Verlauf von Untersuchungen von Glimmentladungen bei Oxydkathoden, besonders gut aber erst, wenn man zum vollkommenen Vakuum überging, daß dieser Potentialsprung direkt meßbar ist und seiner Größe nach sehr gut mit den entsprechenden Potentialen der nach dem Richardsonschen $T^{1/2}$-Gesetz berechneten Austrittsarbeiten übereinstimmt. Bevor diese neue Methode zur Bestimmung der Austrittsarbeit hier beschrieben wird, soll auch der Weg, auf dem es zu ihrer Auffindung kam, wiedergegeben werden.

---

* Auszug aus einer Berliner Dissertation.

** Lothar Nordheim, ZS. f. Phys. **46**, 833, 1928.

*** E. Riecke, Handb. d. Rad. VI, S. 241.

Von den Arbeiten über Glimmentladung an Oxydkathoden, die meist von Herrn Prof. Wehnelt* und seinen Schülern ausgeführt wurden, bildeten besonders zwei ** den Ausgangspunkt für die ersten Untersuchungen.

Nach Versuchen von Herrn Prof. Wehnelt und Jentzsch*** und nach nicht veröffentlichten Versuchen von Herrn Prof. Wehnelt hatte sich bereits herausgestellt, daß positive Teilchen nicht bei jeder beliebigen Stromstärke durch eine kleine Öffnung in der Kathode als Kanalstrahlen gingen. Zur Aufklärung dieser Tatsache wurde nun hier von den Erscheinungen an der Kathode als Wichtigstes der Kathodensprung und die Emission des Oxyds im Zusammenhang mit den bei Glimmentladung auftretenden Kanalstrahlen gemessen.

II. a) Ausführung der Kathode. Da die spezielle Ausführung der Kathode für die Durchführung der Messungen sehr wesentlich war, sei kurz auf diese eingegangen. Ein ungefähr 5 mm breites Pt-Band, das fast ganz mit Oxyd bedeckt war, bildete die Kathodenfläche. Auf eine Einfassung dieses Bandes mit seitlich zu einer Äquipotentialfläche ergänzenden Cu-Platten wurde verzichtet, da diese sonst einen Teil des Entladungsvorganges übernommen hätten. Auch eine parallele Anordnung der folgenden Äquipotentialflächen wäre hierdurch nicht erreicht worden****.

Bei einer solchen Kathode erforderte das Einsetzen der Entladung immer noch eine Zündspannung von ungefähr 200 bis 300 Volt. D. h. durch Anlegen von 150 Volt gelang es nicht zu erreichen, daß ein Strom durch die Röhre floß. Die Strom–Anodenspannung-Charakteristik war bei den hier verwendeten hohen Temperaturen mit Ausnahmen bei Messungen in Helium immer fallend. Insofern bestand also weitgehende Ähnlichkeit mit einer Bogenentladung.

Bei einer derartigen Kathodenausführung war man jetzt auch in der Lage, eine Sonde senkrecht zur Richtung des Pt-Bandes anzuordnen, und zwar so, daß sie in ihrer Längsrichtung bei Berührung der Oxydoberfläche parallel zu einer Äquipotentiallinie des Heizstromes lag. Wie sich später bei den Messungen heraustellte, erwies sich diese Anordnung der Kathode

* A. Wehnelt, Über Oxydkathoden und ihre praktische Anwendung. Ergebn. d. exakt. Naturwissensch. Bd. IV, S. 86, 1925.

** K. Eisenmann, Verh. d. D. Phys. Ges. **12**, 725, 1910; W. Westphal, Ann. d. Phys. **27**, 571, 1908.

*** A. Wehnelt und F. Jentsch, Verh. d. D. Phys. Ges. **10**, 613—614, 1908.

**** A. Wehnelt, Potentialverteilung im dunklen Kathodenraum. Ann. d. Phys. **10**, 559, 1903.

und der Sonde für die wichtigsten Meßgebiete, die gerade in der Größenordnung von 1 bis 2 Volt lagen, als unbedingt notwendig. Das Pt-Band war in Kupferbacken eingeschraubt, die vergoldet waren. Es hatte sich nämlich bei den Vorversuchen herausgestellt, daß durch Oxydation der Kontaktflächen die Widerstandsänderung und die damit verbundene Änderung der Spannungsverteilung auf der Glühkathode bei genauen Messungen störte.

Die Kanalstrahlen traten durch ein Loch in der Oxydkathode von ungefähr $^1/_3$ mm Durchmesser und wurden in einem dahinter befindlichen Faradayschen Käfig aufgefangen. Die Sonde war elektromagnetisch verschiebbar und konnte bei der Messung des Kathodensprunges leicht an das Oxyd angedrückt werden. Die Anode war ebenso verschiebbar. Die 0,2 mm dicke Pt-Sonde war bis auf eine Spitze von 5 mm ganz mit Einschmelzglas umgeben. Die Anode bestand aus 0,1 mm vakuumgeschmolzenem Cu-Blech (bezogen von der Firma W. C. Heraeus, Hanau).

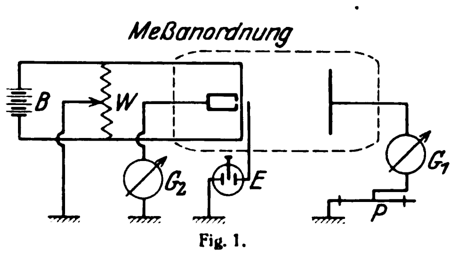


Fig. 1.

Das Rohr wurde mit einer Diffusionspumpe evakuiert. Zwischen Rohr und Pumpe befand sich eine Ausfriertasche, ein Mc Leod-Manometer, ein Prytzverschluß und ein barometrischer Quecksilberabschluß, der dazu diente, die Röhre beim Füllen mit dem Untersuchungsgas gegen die Pumpe abzuschließen. Die Glasverbindungen wurden 2 cm dick und so kurz wie möglich gewählt, um den Druckabfall zu vermindern. Durch den Prytzverschluß wurden Luft und $N_2$ eingelassen, während $H_2$ durch ein glühendes Palladiumröhrchen und Helium aus dem direkt an die Apparatur angeschmolzenen Kolben eingelassen wurde. Das Untersuchungsrohr enthielt keinerlei Fettschliffe, Kittstellen oder leicht verdampfende Substanzen und konnte bis auf fast 400° ausgeheizt werden.

b) Meßanordnung. In der Fig. 1 ist $G_1$ ein 10000 Ohm-Instrument von Siemens im Anodenstromkreis, $G_2$ ein zweites Galvanometer derselben Art für die durch den Faraday-Käfig zur Erde fließenden Kanalstrahlen. $W$ ist ein 600 Ohm-Widerstand parallel zum Heizfaden. Durch Erden der Mitte des Widerstandes wurde die Mitte des Heizfadens auf das Potential Null gebracht. Das Sondenpotential wurde mit einem im Institut gebauten Saitenelektrometer ($E$) gemessen. Die Sonde stand, wie es in der Figur nicht wiedergegeben werden konnte, senkrecht zur Kathode.

c) **Herstellung der Oxydschicht.** Zur Herstellung haltbarer Oxydkathoden mußten erst eine Reihe verschiedener Befestigungsarten ausprobiert werden, da die in der Literatur angegebenen Methoden sich als wenig haltbar herausgestellt hatten. Zumal, da die Kathode fest eingeschmolzen war, mußte das Oxyd so haltbar sein, daß es während der ganzen Versuchsdauer bei allen Entladungen ganz fest und unverändert blieb. Dieser Zustand des Oxyds wurde nach einigen Versuchen auch erreicht. Der Oxydfleck wurde folgendermaßen hergestellt: Als Unterlage diente $^1/_{100}$ mm Pt-Folie mit 3 % Iridium. Diese wurde als ungefähr 5 mm breites Band in zwei Elektroden eingespannt. Während die Folie langsam elektrisch zum Glühen gebracht wurde, wurden $CaNO_3$-Kristalle oder auch ein fein pulverisiertes Gemisch mit reinem CaO mit einem Glasstab fest aufgestrichen, so daß das Oxyd vollkommen eben auf dem Pt anlag. Dieses Verfahren wurde mehrere Male wiederholt. Der so erhaltene Oxydfleck konnte selbst durch Kratzen mit einem Messer nicht entfernt werden. Freilich wurde er bei mehrstündigem Liegen in der Luft infolge der hygroskopischen Eigenschaften des CaO bald wieder zerstört. Konnte eine frisch hergestellte Oxydkathode einmal nicht sofort in das Entladungsrohr eingeschmolzen und dieses evakuiert werden, so wurde diese in einem Exsikkator aufbewahrt. Die oxydbedeckte Fläche, sowie die Öffnung für die Kanalstrahlen wurden auf der Teilmaschine ausgemessen. Das Verhältnis war ungefähr 800 : 1. Die Fläche des CaO betrug 70 qmm.

III. a) **Vorversuche über die Potentialverteilung bei Glimmentladung.** Zur Entscheidung, ob man bei der Glimmentladung hier noch einen Kathodenfall mit Sicherheit definieren konnte, wurde mit der verschiebbaren Sonde der Potentialverlauf bei Entladungen in Luft gemessen. Eine der Messungen ist in Fig. 2 mitgeteilt. Als Abszisse ist der Abstand der Sonde von der Kathode in mm, als Ordinate die Spannung gegenüber dem auf dem Potential Null befindlichen Pt-Band aufgetragen. Es zeigt sich also ein durchaus linearer Verlauf und ein deutlicher Potentialsprung auf der Oberfläche. Letzteren schloß auch W. Westphal aus seinen Kurvenformen, wenn auch bei ihm die Messungen ganz auf der Oxydoberfläche fehlten. Hier wurden auch diese noch erhalten, da die Sonde ganz bis zur Berührung des Oxyds herangeschoben werden konnte. Der Potentialverlauf bei größeren Sprüngen und anderen Temperaturen im Gebiet von 1000 bis 1100° C ergab sich annäherungsweise durch bloße Parallelverschiebung der in Fig. 2 gezeichneten Geraden.

Dieser lineare Verlauf stimmt mit der Kurve bei W. Westphal (l. c. S. 578, Fig. 5) überein. Und zwar ist diese bei der größten Emission

des Oxyds gemessen. Hier, wo die thermische Emission des Oxyds bei hohen Temperaturen die kalte Entladung durch die übrige wenig selbst emittierende Fläche der Kathode überwiegt, kann auch erst eine Übereinstimmung erwartet werden.

b) Untersuchung des Kathodensprungs bei Glimmentladung. Der Kathodensprung wurde nun in seiner Abhängigkeit von der Stromstärke, der Temperatur und den Kanalstrahlen bei verschiedenen Gasen untersucht.

Bevor diese Versuche beschrieben werden, soll noch kurz eine genauere Einstellungsmethode des Potentials Null auf dem Pt-Band gegenüber der Sonde erwähnt werden. Durch Erden der Mitte des Widerstandes kann man roh auch die Mitte des Pt auf dasselbe Potential bringen. Genauer gelingt dieses dadurch, daß man an die glühende Oxydfläche, sobald diese einigermaßen leitend wird, die Sonde anlegt und ihr Potential im Elektrometer beobachtet. Kommutiert man jetzt den Heizstrom, so zeigt dieses nur dann noch Änderungen, wenn die Sonde nicht genau gegenüber dem Potential Null liegt. Ändert sich dieses nicht mehr, so zeigt das Elektrometer nicht genau auch Null an, sondern eine etwas negative Spannung, infolge der starken Raumladung. Während dieser Messungen wurde an die Anode keine Spannung gelegt. Es floß durch das Rohr also kein Strom. Dieses Verfahren konnte sowohl im Hochvakuum wie bei Gegenwart von Gasen angewendet werden.

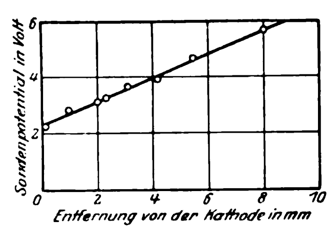


Fig. 2.
$p = 0{,}8$ mm (Luft).

Vor jeder Messung der Entladung in verdünnten Gasen wurde immer erst die Sättigungsemission des Oxyds im Hochvakuum aufgenommen. Die Anode, die sonst immer in ungefähr 10 cm Entfernung stand, wurde dafür bis auf ungefähr 1 cm an die Kathode herangeschoben.

Sättigung wurde bei allen Temperaturen erreicht, da die ganze Apparatur ausgeheizt werden konnte und während der Messungen die Hochvakuumpumpe dauernd im Betrieb war. In Abhängigkeit von der Zeitdauer des Ausheizens konnte die Emission bis auf den zehnten Teil vermindert werden, ohne daß die typische Sättigungserscheinung verlorengegangen war, also Stoßionisation hier nicht in Frage kommen konnte. Die durch keine oder nur geringe Gasschichten beeinflußten kleinsten Sättigungswerte sind in den jeweiligen Glimmentladungskurven zum Vergleich eingetragen. Die Konstanz dieser Sättigungsemission wurde nachgeprüft, indem bei

einer Anodenspannung von ungefähr 300 Volt über eine Stunde lang der Sättigungsstrom floß, wobei sich dieser nur wenig änderte.

Mit derselben Oxydfläche, deren Elektronenemission auf diese Weise bestimmt worden war, wurden nun die Untersuchungen bei Glimmentladung in Wasserstoff, Stickstoff und Helium ausgeführt. In Luft waren die Vorversuche angestellt worden.

Die bereits früher erwähnte Beobachtung, daß Kanalstrahlen nicht bei jeder beliebigen Anodenspannung im Rohre auftraten, wurde auch hier, wo als abhängige Variable der Kathodensprung gemessen wurde, wiedergefunden. Dabei stellte sich nun eine Gesetzmäßigkeit heraus, die bei allen Gasen, bei verschiedenen Drucken und verschiedenen Temperaturen immer wieder deutlich in Erscheinung trat. Der Kathodensprung, bei dem die Kanalstrahlen erst in meßbarer Intensität auftraten, lag immer etwas über 2 Volt. Der Mittelwert aller so gefundenen Potentiale lag ungefähr bei 2,3 Volt. Ein Vergleich mit der für CaO bekannten Austrittsarbeit von 2,4 Volt legte ohne weiteres den Schluß nahe, daß diese als Ursache für die Erscheinung anzusprechen war.

Man sieht deutlich an den Kurven (Fig. 3 bis 5), von denen hier ein kleiner Teil wiedergegeben ist, daß erst nach Erreichen des Grenzpotentials der Kanalstrahlenstrom als Funktion des Kathodensprungs linear ansteigt. In allen Kurven ist als Abszisse der Kathodensprung, als Ordinate der Anodenstrom $J$ und der Kanalstrahlenstrom $K$ aufgetragen. Die $K$-Werte sind alle mit 800 multipliziert worden, dem Verhältnis von Oxydfläche zu der Öffnung. Hierbei ist angenommen, daß die aus der Öffnung und Stromstärke bestimmte Dichte der Kanalstrahlen auf der ganzen Oberfläche des Oxyds mit derselben Intensität auftrifft. Aus dieser Annahme folgt das auch aus den Kurven ersichtliche Resultat

$$J > K.$$

Nur dann, wenn die Zahl der durch Stoß erzeugten Elektronen sehr viel grösser ist als die durch Glühemission ausgesandten, wird annäherungsweise

$$J = K.$$

Vermindert man die Ordinaten der $J$-Werte um den Betrag der $K$-Werte, so erhält man den aus der Oxydoberfläche austretenden Elektronenstrom. Vergleicht man diese Stromstärke mit der für die entsprechenden Temperaturen gemessenen reinen Elektronenemission im Hochvakuum, so ist die Emission allgemein um ungefähr das 100fache gestiegen. Die Oberflächengasschichten, die diese Verschiedenheit der Emission bedingen, hängen durchaus nicht in einfacher Weise mit dem Gasdruck zusammen.

Nun kommen bei den hier ausgeführten Versuchen noch Ionisierungen der Oberfläche durch positive Teilchen hinzu. Beide Faktoren in ihrem Einfluß auf die Elektronenemission abzugrenzen, erweist sich somit als

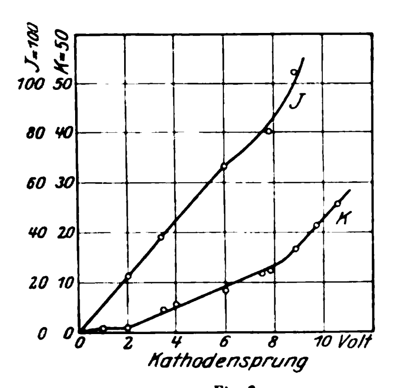



Fig. 3.
$H_2$ $p = 6 \cdot 10^{-1}$ mm, $T = 1000^{\circ}$ C.
Sättigung $J = 0{,}15$.

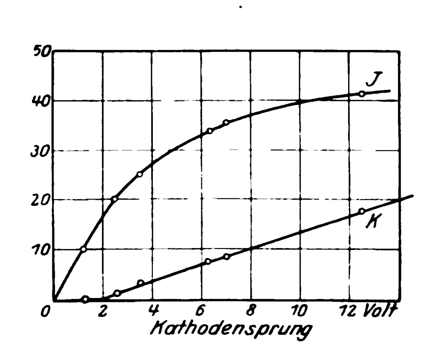



Fig. 4.
$H_2$ $p = 6{,}5 \cdot 10^{-2}$ mm, $T = 1010^{\circ}$ C.
Sättigung $J = 0{,}2$.

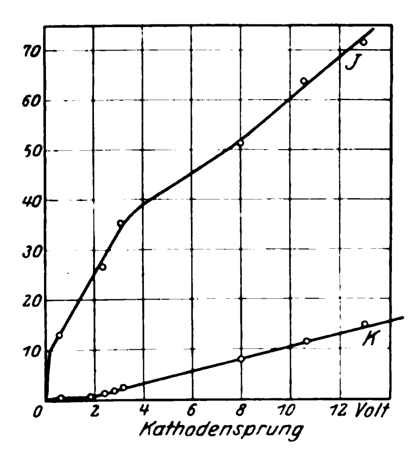



Fig. 5.
$N_2$ $p = 0{,}8$ mm. $T = 1060^{\circ}$ C.
Sättigung $J = 0{,}4$.

undurchführbar. Allein bei Helium zeigte sich eine durch Gasschichten weniger stark vermehrte Emission.

Die Erklärung des Zusammenhangs, besonders des positiven Stromes mit dem Kathodensprung, ergab sich auf folgende Weise:

Wie aus den Kurven (Fig. 3 bis 5) ersichtlich ist, konnte der Kathodensprung die Größe von etwas über 2 Volt erreichen, ohne daß positive Teilchen auftraten, die man für die Aufladung der Oberfläche des Oxyds

hätte verantwortlich machen können. Da aber der Elektronenstrom in diesem Abschnitt oft schon auf ein Drittel seines Maximalwertes — innerhalb des hier gegebenen Meßbereiches — kam, blieb nur dieser für die Ursache der positiven Aufladung bis 2 Volt übrig. Der im Vergleich zu Metallen beträchtliche Widerstand ist wohl die Voraussetzung dafür, daß ein sofortiges Abfließen der positiven Ladung der Oberfläche des Oxyds zu dem auf Null befindlichen Pt verhindert wird. Sobald jedoch die positiven Ionen zu der Aufladung der Oberfläche beitragen, macht sich dieses durch eine Überschreitung des Aufladungspotentials von 2,4 Volt bemerkbar. Jetzt erst muß die Entladung durch den Widerstand mit der dauernden Aufladung durch positive Ionen immer in einem Gleichgewichtszustand sein, dem irgend ein bestimmtes Potential über 2,4 Volt entspricht. Durch die rein thermische Elektronenemission kann immer nur das Potential bis auf höchstens 2,4 Volt gebracht werden. Daher ist nur das höhere Potential bei verschiedenen Widerständen des Oxyds von diesen abhängig. Adsorbierte Gasschichten stören diese Konstanz des Kathodensprungs, sie brauchen aber die Erscheinung durchaus nicht ganz zu verdecken.

Für den linearen Anstieg ergibt sich dann auch eine Erklärung, wenn man den besonders aus den späteren Messungen berechtigten Schluß annimmt, daß die die Oberfläche verlassenden Elektronen diese nur bis auf das der Austrittsarbeit entsprechende Potential aufladen können. Es wird dann eine höhere Aufladung nur durch positive Teilchen erfolgen können, und diese muß natürlich der Zahl der positiven Ionen bei sonst konstanten Bedingungen proportional sein. Man kann somit den Kathodensprung in Abhängigkeit von $K$ folgendermaßen darstellen:

$$V_k = c \cdot K + \delta \varphi .$$

Der Faktor $c$, der die Dimension eines Widerstandes hat, ist noch eine Funktion des Druckes und der Temperatur. Daß dieser Faktor für kleinere Temperaturen zunimmt, wie durch sämtliche Kurven bestätigt wird, ist mit der oben gegebenen Theorie durchaus in Übereinstimmung, da bei großem Widerstand und somit langsameren Abfließen der Oberflächenladung weniger Ionen zur Aufladung auf ein bestimmtes Potential erforderlich sind.

c) Untersuchung des Kathodensprungs im Hochvakuum. Als wichtigste Stütze für die hier aufgestellte Theorie diente jedoch erst folgender daraufhin angestellter Versuch. Wenn Elektronen allein die Aufladung nur bis auf das Potential der Austrittsarbeit bringen

können, so mußte sich dieses am besten bei Abwesenheit von Kanalstrahlen, also im Hochvakuum zeigen. Das war in der Tat auch der Fall. Bei einer Kathode, bei der die Entgasung ganz besonders gut durchgeführt war, blieb der Maximalwert der Sondenaufladung während verschiedener Temperaturen der Kathode, bei denen sich die Elektronensättigungsströme um das 100fache unterschieden, vollkommen unveränderlich bei ungefähr 2,4 Volt. Als Beleg hierfür ist eine später aufgenommene Kurve, und zwar die mittlere der in Fig. 6 gezeichneten, wiedergegeben. Diese wurde an einer immer noch nicht bis zum äußersten entgasten Röhre an CaO aufgenommen. Hier änderte sich z. B. der Meßpunkt für 225 Volt bei einer Erhöhung der Emission um das 50fache nicht einmal innerhalb der Empfindlichkeit des Elektrometers, mit dem eine Änderung von $^1/_{50}$ Volt hätte nachgewiesen werden können.

Zur weiteren Bestätigung der Ansicht, daß dieses Potential mit dem der Austrittsarbeit identisch ist, und zur Widerlegung der Vermutung, daß diese mit der Sonde gemessene Spannung gegenüber dem auf Null befindlichen Pt-Band nur den durch den Widerstand verursachten Potentialabfall zeige, sei noch folgendes, zumeist auf weitere Versuche gestütztes Material aufgeführt *:

1. Aus den von Spanner ** gemessenen spezifischen Widerständen der Oxyde und den Sättigungsemissionsströmen wurde der Potentialabfall berechnet.

2. Es wurden für andere Oxyde die den Austrittsarbeiten entsprechenden Potentiale gemessen.

3. Es wurden bei CaO für verschiedene Dicken der Oxydschicht die Kathodensprünge bestimmt.

Auch eine Veränderung der Sonde änderte die Resultate nicht. Es wurden z. B. bei CaO mit einer 0,09 mm dicken Wolframsonde dieselben Potentiale erhalten, wie mit der sonst benutzten 0,2 mm Pt-Sonde.

Da alle drei voneinander unabhängigen Methoden positiv ausfielen, kann die Vorstellung, daß aus der Oxydfläche austretende Elektronen die Oberfläche und die Sonde auf das Potential der Austrittsarbeit aufladen, wohl als bewiesen angesehen werden.

---

* Es sei auch darauf hingewiesen, daß hierdurch die in der Radiotechnik auftretende Erscheinung, daß bei Oxydröhren die negative Gittervorspannung immer um ungefähr 2 Volt kleiner gewählt werden konnte als bei Metallfadenröhren, ihre Erklärung findet.

** H. J. Spanner, Ann. d. Phys. 75, 620, 1924.

Nach der in Ziffer 1 angegebenen Methode ergab sich aus einer Berechnung mit den von Spanner erhaltenen spezifischen Widerständen für CaO in dem in Frage kommenden Bereich der Temperatur ein Spannungsabfall von der Größenordnung von nur $^1/_{100}$ Volt bei $^1/_{10}$ mm Oxyddicke.

Auch sei hier angeführt, daß wegen des bei CaO, BaO und SrO von Michel und Spanner* gemessenen Abkühlungseffekts, der durchaus die Größe der Austrittsarbeiten richtig wiedergab, bei einem beträchtlich größeren Widerstand ein Widerspruch aufgetreten wäre. Denn die in dem Oxydwiderstand erzeugte Joulesche Wärme hätte die Abkühlung durch die Verdampfung der Elektronen zum Teil oder ganz kompensieren müssen.

Für die unter 2. angeführten Messungen konnte das Rohr jetzt dadurch vereinfacht werden, daß der Faradaykäfig weggelassen und die Anode in einem festen Abstand von der Kathode von ungefähr 1 cm eingeschmolzen werden konnte. Die Sonde wurde so wie früher auch hier beweglich gelassen. Das Rohr stand jetzt während aller Messungen senkrecht, mit der Anode nach oben, so daß die Sonde, beschwert mit dem Gewicht des kleinen Eisenkernes, immer auf dem Oxyd lag.

Das Auftragen der übrigen Oxyde konnte nur bei MgO und BeO in derselben Weise durchgeführt werden wie bei CaO. Bei BaO und SrO gelang es nicht. Es wurde daher hier so verfahren, daß das Pt-Band erst mit einer dünnen Schicht MgO bedeckt wurde und hierauf kam dann eine dicke Schicht von BaO oder SrO. MgO bewährte sich als Unterlage am besten, da es in nahezu unzerstörbarer Form auf dem Pt lag und die Eigenemission dieses Oxyds bei den günstigsten Emissionstemperaturen des BaO und SrO von etwa 750° ebenso wie die des Pt bei höheren Temperaturen noch fast unmeßbar war.

Es wurden nun Sättigungskurven in der üblichen Form aufgenommen, nur daß hier an Stelle des Anodenstromes die Aufladung der Sonde aufgetragen wurde. Da die Aufnahme dieser Kurven mehr als 15 verschiedene Kathoden erforderte, die immer wieder neu eingeschmolzen werden mußten, wurde die Ausheizung wegen der großen Bruchgefahr des Rohres immer nach ungefähr fünf Stunden abgebrochen und die Kurven aufgenommen. Es ergaben sich dann hier nicht immer ganz ideale Sättigungskurven. Es zeigte sich nämlich, wie an den an CaO in Fig. 6 beispielshalber wiedergegebenen Messungen zu sehen ist, besonders bei hohen Temperaturen nach Erreichen der Sättigung wieder ein Anstieg.

* G. Michel und H. J. Spanner, ZS. f. Phys. **35**, 399, 1926.

wie er bei Stromspannungsmessungen infolge von Stoßionisation auftritt. Daß dieser weitere Anstieg auf die Gasbeladung zurückzuführen ist, ergibt sich aus dem Verschwinden dieses Anstiegs bei besserer Entgasung. Von den beiden CaO-Kurven ist die untere an einer doppelt so lange entgasten Kathode aufgenommen worden.

Es wurden so bei CaO, SrO und BaO bei verschiedenen Temperaturen auf diese Weise die Austrittspotentiale bestimmt. Die Schwankungen, bei denen bei den einzelnen Temperaturen die Sättigung der Aufladung eintrat, betrug maximal 0,15 Volt und stand in keiner erkennbaren Abhängigkeit von der Temperatur. Bei MgO wurden je nach der Oxyddicke Werte von 0 bis 3 Volt erhalten, bei BeO nur ganz geringe positive Aufladungen. Da auch Michel und Spanner bei der Messung des Abkühlungseffekts bei diesen beiden Oxyden keine Resultate erzielen konnten

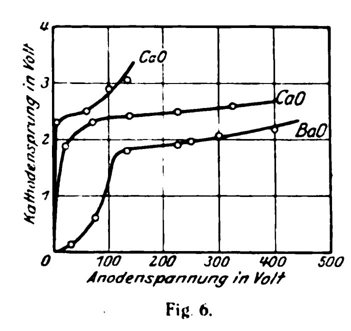



Fig. 6.

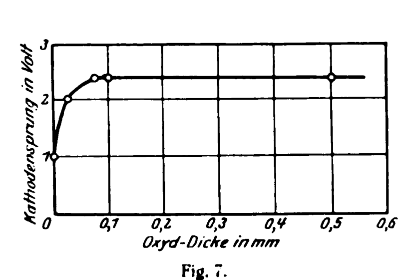



Fig. 7.

und dieses auf die zu geringe Emission zurückführten, kann auch das hier als Ursache angenommen werden. Denn bei allzu geringer Emission muß man zu so hohen Temperaturen schreiten, daß der Widerstand des Oxyds schließlich doch so klein wird und die Entladung der Oxydoberfläche auf die auf dem Potential Null befindliche Pt-Unterlage die Aufladung überwiegt.

Die Bestätigung dieser Ansicht gibt die in Fig. 7 gezeichnete Kurve, wo die mit der Sättigungsmethode gemessenen Kathodensprünge als Funktion der Oxydschichtdicke aufgetragen sind. Man sieht, daß bei einer Dicke zwischen $^1/_{10}$ bis $^1/_{100}$ mm die Aufladung abzunehmen beginnt. Ein Versuch, der mit einer ganz reinen Pt-Oberfläche angestellt wurde, zeigte, wie zu erwarten war, keine Potentialerhöhung.

IV. Die Ergebnisse im Rahmen theoretischer Vorstellungen. In Tabelle 1 sind die mit der neuen Methode bestimmten Austrittsarbeiten mit den allgemein als beststimmend anerkannten Werten von Spanner zum Vergleich zusammengestellt. Hier sind in Spalte I

und II die aus dem ersten und zweiten Richardsonschen Gesetz berechneten Werte eingetragen, in III die nach der hier beschriebenen Kathodenpotentialmessung, in IV die nach den Spanner-Michelschen Messungen

Tabelle 1.

| | $T^{1/2}$ | $T^2$ | Kathodensprungmessung | Abkühlungseffekt |
|---|---|---|---|---|
| CaO . . . . . | 2,40 | 2,24 | 2,41 | 2,45 |
| BaO . . . . . | 2,15 | 2,01 | 2,10 | 2,27 |
| SrO . . . . . | 1,85 | 1,72 | 1,87 | 1,69 |

des Abkühlungseffekts. Da in der erwähnten Arbeit von Spanner die Austrittsarbeiten nur nach dem ersten Gesetz berechnet sind, mußten diese für das zweite, quadratische, auch nach Dushman benannte Gesetz umgerechnet werden. Zu der Berechnung der einen aus der dem anderen Gesetz entsprechenden bekannten Größe kommt man folgendermaßen. Man geht aus von den Gleichungen:

$$J = A_R \cdot T^{1/2} \cdot e^{-\frac{b_R}{T}},$$

$$J = A_D \cdot T^2 \cdot e^{-\frac{b_D}{T}}.$$

Da in beiden Gleichungen je zwei Unbekannte sind, kann man diese durch zwei $J$- und $T$-Messungen bestimmen. Hieraus erhält man dann:

$$b_R = \frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1}\left(\ln\frac{J_2}{J_1} - \frac{1}{2}\ln\frac{T_2}{T_1}\right),$$

$$b_D = \frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1}\left(\ln\frac{J_2}{J_1} - 2\ln\frac{T_2}{T_1}\right).$$

Durch Subtraktion folgt:

$$b_R - b_D = \frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \cdot \frac{3}{2}\ln\frac{T_2}{T_1}.$$

Setzt man $T_2 = T_1 + \Delta T$ und entwickelt

$$\ln\left(1 + \frac{\Delta T}{T}\right) = \frac{\Delta T}{T} - \frac{1}{2}\left(\frac{\Delta T}{T}\right)^2 + \frac{1}{3}\left(\frac{\Delta T}{T}\right)^3 - \cdots,$$

so erhält man beim Übergang zur Grenze für $\Delta T = 0$

$$b_R - b_D = \tfrac{3}{2}\, T$$

bei jeder beliebigen Temperatur, da $T_2$ und $T_1$ beliebig angenommen war.

Nun ist: $$b_R = \frac{e\,\delta\,\varphi_R}{k}, \quad b_D = \frac{e\,\delta\,\varphi_D}{k}.$$

Hieraus folgt dann die gesuchte Umrechnung für die den Austrittsarbeiten entsprechenden Potentiale:

$$e\delta\varphi_D = e\delta\varphi_R - \tfrac{3}{2}k.T.$$

Das ist ein durchaus verständliches Resultat. Es sagt nämlich, wenn die Energie der Elektronen gleich Null ist oder, was hier dasselbe ist, um $\frac{3}{2}k.T$ kleiner als bei der Richardsonschen Annahme, so muß dann die Austrittsarbeit dementsprechend kleiner gefunden werden, da sonst bei einer festen Temperatur nach dem zweiten Gesetz nur eine kleinere Menge Elektronen herauskommen könnte. Da der Meßbereich der Sättigungsemission fast immer nur innerhalb eines Gebietes von 100 bis 200° aufgenommen wird, ist es berechtigt für den Faktor $\frac{3}{2}kT$ hier einen Mittelwert anzunehmen. Auf diese Weise sind die Werte der zweiten Spalte aus denen der ersten berechnet worden.

Sämtliche Werte der hier bestimmten Austrittsarbeiten entscheiden für das erste Gesetz von Richardson.

Wegen der nicht unbeträchtlichen Differenz der nach den beiden Gesetzen erhaltenen Werte ist es durchaus notwendig, bei einer Zusammenstellung dieser Größen die Art der Berechnung zu berücksichtigen. In der im Handbuch der Physik* zusammengestellten Tabelle steht z. B. für Ca der von Dushman gemessene Wert 2,24 im Gegensatz zu dem von Spanner erhaltenen Wert. Eine genaue Untersuchung der Originalarbeit von Dushman zeigte, daß dieser Wert mit dem zweiten Gesetz berechnet war. Durch Zuaddieren der Umrechnungsgröße ergibt sich eine ausgezeichnete Übereinstimmung mit dem Spannerschen Wert. Bekanntlich sind nach Messungen von Spanner die Austrittsarbeiten der Metalle und ihrer Oxyde einander gleich.

Das erste Richardsonsche Gesetz scheint auf Grund der angeführten Belege bei Oxydkathoden die Emission richtig darzustellen, zumal da selbst Dushman** der Ansicht ist, daß das quadratische Gesetz für Oxydkathoden nicht in Frage kommt. Wie sich beide Gesetze in ihrer Erklärung der metallischen Emission verhalten, kann hier nicht entschieden werden. Eine Verschiedenheit wäre im Hinblick auf das entgegengesetzte Verhalten der Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur nicht unerklärlich. Jedoch die Tatsache, daß die Emission der Metalle und ihrer Oxyde keinen Unterschied zeigt, steht hiermit nicht im Einklang. In jedem Fall bleibt aber bei dem quadratischen Gesetz ganz

---

* Handb. d. Physik v. Geiger u. Scheel, Bd. XIV, S. 73.

** S. Dushman, Hochvakuumtechnik, S. 226. Berlin, J. Springer.

unerklärt wie Elektronen, die überhaupt keine kinetische Energie besitzen, aus dem Atomkomplex heraustreten können. Edwin H. Hall* kam aus derartigen Gründen zu der Annahme, daß mindestens 95 % der Emissionselektronen Valenzelektronen sein müßten. Als Beleg hierfür gilt auch das Ergebnis der in derselben Nummer erschienenen experimentellen Arbeit von A. H. Warner**, der sowohl die lichtelektrische wie glühelektrische Austrittsarbeit für Wolfram bestimmte. Er fand Übereinstimmung mit dem ersten Gesetz von Richardson. Auch Suhrmann hatte bereits 1923*** bei Pt nach derselben Methode Übereinstimmung mit dem ersten Gesetz gefunden. Warner behauptet, daß die von Davisson und Germer**** gemessenen Werte, die nach dem Abkühlungseffekt eher das quadratische Gesetz an Pt bestätigen, mit noch nicht genügend gasfreien Versuchsapparaturen angestellt worden sind.

Wenn jedenfalls bei Metallen noch keine sichere Entscheidung über die Gültigkeit eines der beiden Gesetze zu fällen ist, so sprechen doch die experimentell immer gleich gefundenen glühelektrischen und lichtelektrischen Austrittsarbeiten für einen gleichen Ursprung der Elektronen und hieraus folgt zwar dann auch wieder, daß freie Elektronen und damit solche mit der Energie Null für die Emission nicht in Frage kommen.

Auch das in dieser Arbeit gefundene Austrittspotential, das als positive Ladung auf der Oberfläche des Oxyds in Erscheinung tritt, fügt sich einer derartigen Erklärung ein. Man stelle sich z. B. den Emissionsmechanismus ungefähr so vor, wie ihn E. Riecke† zur Ableitung der Richardsonschen Formel annimmt. Denkt man sich für die dort eingeführte Doppelschicht an der Grenze Metall—Vakuum ein Gitter aus Atomen mit umlaufenden Valenzelektronen, so muß, wenn ein solches Elektron thermisch entfernt wird, dieses in hinreichend großer Entfernung die potentielle Energie $e\delta\varphi$ haben in bezug auf den zurückgebliebenen Atomrest. Der Vorgang ist ähnlich, wenn bei dem lichtelektrischen Effekt ein Elektron gerade ein der Austrittsarbeit entsprechendes Quant aufgenommen hat. Eine positive Aufladung des lichtelektrisch empfindlichen Metalls auf ein der Austrittsarbeit entsprechendes Potential ist hier übrigens eine durchaus bekannte Erscheinung ††. Selbstverständlich

* Edwin H. Hall, Proc. Nat. Acad. Amer. **13**, 43, 1927, Nr. 2.

** A. H. Warner, ebenda **13**, 56, 1927, Nr. 2.

*** R. Suhrmann, ZS. f. Phys. **13**, 17, 1923.

**** C. Davisson u. L. H. Germer, vgl. Handb. d. Phys. XIV, S. 86.

† E. Riecke, vgl. Handb. d. Radiologie VI, S. 291.

†† Zum Beispiel R. Pohl u. E. Pringsheim, Die lichtelektrischen Erscheinungen, S. 4 u. 52. Braunschweig, Vieweg & Sohn.



würde das Elektron in beiden Fällen, wenn kein äußeres Feld angelegt wäre, wieder zu dem Atom zurückkehren. Ist das nicht der Fall, so hat das zurückgebliebene Atom das Potential $+\delta\varphi$ in bezug auf das außerhalb mit der Geschwindigkeit Null auf dem Potential Null befindliche Elektron. Wenn das Elektron zurückkehrt, so würde sich die potentielle Energie $+e\delta\varphi$ wieder mit der negativen Wärmetönung des Abkühlungseffektes $-e\delta\varphi$ kompensieren.

Hiermit ist zwanglos eine Erklärung der positiven Oberflächenaufladung gegeben. Es ist hier genau so wie bei der Ableitung des Richardsonschen Gesetzes ein beschleunigendes äußeres Feld nicht in Betracht gezogen. Es wird sicher aber dieser Vorgang auf der Oberfläche des Oxyds genau so wenig wie die Sättigungserscheinungen durch äußere Felder gestört werden. Bei einer Erklärung der Vorgänge in einiger Entfernung von der Kathode muß natürlich die hierdurch auftretende Komplikation berücksichtigt werden.

Am Anfang dieser Arbeit wurde erwähnt, daß auf Grund der neuen statistischen und wellenmechanischen Behandlung des Elektronenaustritts die Emissionsformel abgeleitet worden war. Sie ergab sich dort in der Form:

$$J = \frac{2\pi e m k^2}{h^3} G \,.\, \overline{D} T^2 e^{-\frac{U-\mu}{kT}}.$$

Diese Formel ist insofern anders als die zweite Richardsonsche oder Dushmansche, da sie noch als Faktoren $G$ das statistische Gewicht eines Quantenzustandes und $\overline{D}$, die Wahrscheinlichkeit für das Durchlassen eines Elektrons durch die Oberfläche enthält. Auch der Zähler des Exponenten hat nicht ganz dieselbe Bedeutung wie in der früheren Auffassung. Wie am Schluß der erwähnten Arbeit mit Recht bemerkt wird, haben die Deutungen auf Grund der experimentell bisher nicht ganz gesicherten Konstanten nur orientierenden Charakter. Der Potentialsprung $U$, wie er dort genannt wird, ist jedoch nach vorliegender Arbeit, was bisher nicht bekannt war, bei Oxydkathoden direkten Messungen zugänglich. Die dort theoretisch sich ergebende Forderung der Zunahme des Potentialsprungs bei Gasbeladung wird hier experimentell bestätigt (siehe Fig. 5). Wenn man die in dieser Arbeit experimentell bestimmten Werte des Potentialsprungs $U$ zur Beurteilung der theoretischen Resultate heranzieht, so läßt sich jedenfalls schon jetzt hier so viel aussagen, daß der Faktor $\mu$, der das thermodynamische Potential eines Elektrons darstellt, nicht von der Größenordnung von 8 Volt, sondern um ein oder zwei Zehnerpotenzen kleiner sein muß. Die Abschätzung

auf 8 Volt wurde ja auch dort als „sicher nicht richtig“, sondern nur größenordnungsmäßig gegeben.

Jedenfalls ist es doch erfreulich, daß eine Durchführung von Untersuchungen solcher Potentialsprünge in der Grenzschicht, die der Verfasser anregte, hier bereits experimentell zur gleichen Zeit gemacht wurde. Wenn auch hier als Ausgangspunkt ein rein experimenteller Anlaß gewählt war, so hatte sich doch im Laufe der Untersuchungen der Schwerpunkt der Arbeit auf eine Erscheinung verlegt, die auch auf Grund der eben erwähnten wellenmechanischen Abhandlung theoretisches Interesse besitzt und weiter neue Möglichkeiten zur experimentellen Prüfung der Theorie der Elektronenemission eröffnet.

Zusammenfassung. Bei Glimmentladung in einer Röhre, wo die Kathode aus einem mit CaO bedeckten, geglühten Pt-Band bestand, wurde der Zusammenhang des Kathodensprungs mit dem Elektronen- und Kanalstrahlstrom gemessen. Während der Elektronenstrom in Abhängigkeit von dem Kathodensprung keine Besonderheiten zeigte, wies der positive Kanalstrahlenstrom ein eigenartiges Verhalten auf. Solange der Kathodensprung kleiner als 2,4 Volt war, war dieser gleich Null; erst bei größeren Werten trat er in linearer Abhängigkeit von dem Kathodensprung auf. Diese Erscheinung wird so gedeutet, daß für die Aufladung der Oberfläche des Oxyds auf das der Austrittsarbeit entsprechende Potential (hier bei CaO 2,4 Volt) nur die Glühelektronen allein die Ursache sind. Eine weitere Aufladung über 2,4 Volt wird durch positive Ionen verursacht und ist diesen notwendig proportional.

Diese positive Oberflächenaufladung wird dann auch im Hochvakuum bei Abwesenheit von positiven Ionen wiedergefunden und steigt hier bei sehr gut entgasten Röhren nicht über 2,4 Volt bei CaO, unabhängig von der Temperatur und damit auch von der aus dem Oxyd heraustretenden Elektronenzahl. Bei BaO und SrO werden die entsprechenden Austrittsarbeiten auf diese Weise bestimmt, die sich mit den Spannerschen Werten in sehr guter Übereinstimmung befinden.

Mit einer noch zu konstruierenden Äquipotentialkathode ließen sich hiernach die Austrittsarbeiten leicht auf $^1/_{100}$ Volt genau bestimmen.

Zum Schluß wird an Hand dieser experimentell neu gewonnenen Ergebnisse eine Beurteilung der verschiedenen Gesetze der Elektronenemission versucht.

Eine in der letzten Zeit mit der neuen Fermischen Statistik und der Wellenmechanik durchgeführte Ableitung der Elektronenemissions-

formel kommt auch auf theoretischem Wege zu der Forderung der Existenz eines Potentialsprungs an der Kathode von der Größenordnung der Austrittsarbeit.

Diese Arbeit wurde ausgeführt im Physikalischen Institut der Universität Berlin in der Zeit vom Sommersemester 1926 bis zum Beginn des Wintersemesters 1927/28.

Die Anregung zu dieser Arbeit verdanke ich Herrn Prof. Dr. A. Wehnelt, dem ich hierfür sowie für die Förderung und Unterstützung bei der Ausführung der Arbeit in jeder Hinsicht sehr dankbar bin.

Berlin, Physikalisches Institut der Universität, März 1928.

# Die anomale Dispersion in Thalliumdampf*.

Von **W. K. Prokofjew** und **W. N. Solowiew †** in Leningrad.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 20. Februar 1928.)

Mittels der Hakenmethode wurde die anomale Dispersion in der Nähe der Linie 3776 bzw. 5350 des Thalliumdampfes untersucht. Dabei wurde festgestellt, daß erstens das Verhältnis der Anzahl der Dispersionszentren sich für diese Linien mit der Temperatur dem Boltzmannschen Gesetz gemäß verändert, d. h.

$$\mathfrak{N}_{3776} : \mathfrak{N}_{5350} = a\, e^{-\frac{E_1 - E_2}{kT}},$$

wo $E_1$ bzw. $E_2$ die Energien der Zustände $6\,^2P_{1/2}$ bzw. $6\,^2P_{3/2}$ bedeuten, und daß zweitens die Wahrscheinlichkeiten der spontanen Übergänge $2s \rightarrow 2p_1$, bzw. $2s \rightarrow 2p_2$ einander gleich sind, d. h. $A_{2s \rightarrow 2p_1} : A_{2s \rightarrow 2p_2} = 1$.

Die anomale Dispersion wurde qualitativ von Geissler**, Schön*** und King**** für sehr viele Elemente studiert, quantitative Messungen sind dagegen nur für wenige Elemente vorhanden. So haben Ladenburg § und seine Mitarbeiter Messungen an einigen angeregten Gasen der Nullgruppe und an Wasserstoff angestellt. Roschdestwensky §§ hat Messungen für mehrere Dubletts der Hauptserie der Alkalimetalle ausgeführt. Für die übrigen Metalle, außer Quecksilber, gibt es keine quantativen Angaben, wenn wir von den Messungen von Raman §§§ absehen, welcher die Aufnahmen von King für die Tripletts von Cr und Mn ausgemessen hat. In der letzten Zeit haben Fermi und Rasetti §§§§ die anomale Dispersion des Thalliums studiert und einige quantitative Resultate über die grüne bzw. die erste ultraviolette Linie gefunden. Nach den Alkalimetallen erscheint das Thallium für solche Forschungen, was die Temperatur sowie die Optik betrifft, am

* Die vorliegende Arbeit wurde von W. N. Solowiew begonnen, aber durch den frühzeitigen Tod des jungen, hochbegabten Forschers unterbrochen. Da die ersten von ihm erzielten Resultate gewisses Interesse bieten und die damit verbundenen Fragen in der Literatur inzwischen berührt werden, lassen wir die Arbeit unvollendet erscheinen.

** H. Geissler, ZS. f. wiss. Phot. **7**, 89, 1909.

*** F. Schön, ebenda **5**, 349, 1907.

**** A. S. King, Astrophys. Journ. **45**, 254, 1917.

§ R. Ladenburg, H. Kopfermann und A. Carst, Sitzungsber. d. Preuß. Akad. d. Wiss. 1926, S. 255.

§§ D. S. Roschdestwensky, Trans. Opt. Inst. Leningrad **2**, Nr. 13, 1921.

§§§ C. V. Raman and S. K. Datta, Nature **115**, 946, 1925.

§§§§ E. Fermi und F. Rasetti, ZS. f. Phys. **43**, 379, 1927.

geeignetsten, da ja für einen gewissen Anteil seiner Linien schon eine Glasoptik genügt.

Das Thallium, welches zu der dritten Gruppe gehört, hat bekanntlich als Grundterm den Dubletterm $^2P_{1/2}$ bzw. $^2P_{3/2}$. In normalem Zustand befindet sich das Atom auf dem Niveau $6\,^2P_{1/2}$ ($2p_2$ nach Paschen-Götze). Der Übergang aus diesem Zustand in denjenigen mit dem Niveau $6\,^2P_{3/2}$ ($2\,p_1$ nach Paschen-Götze) geschieht bei Temperatursteigerung vermittelst der Wärmestöße; es ist also das Niveau $6\,^2P_{3/2}$ metastabil. Die Übergänge des Atoms aus diesen zwei Zuständen auf alle Stufen der Terme $^2S$ bzw. $^2D$ bringen zwei Dublettserien, welche von Grotrian* verfolgt wurden, zum Vorschein. Die Serien vom Niveau $6\,^2P_{1/2}$ treten schon bei verhältnismäßig tiefen Temperaturen, diejenigen vom Niveau $6\,^2P_{3/2}$ nur bei einer Temperatur von etwa 800° C auf, bei welcher eine genügende Anzahl von Atomen in den Zustand $6\,^2P_{3/2}$ übergeführt ist.

Bei Temperaturerregung wird die Anzahl $N_n$ der Atome, welche sich in einem Zustand $n$ mit der Energie $E_n$ befinden, durch das bekannte Boltzmannsche Gesetz bestimmt:

$$N_n = C\,g_n\,e^{-\frac{E_n}{kT}}.$$

Hier ist C eine Konstante, welche durch die Gleichung

$$\sum N_n = N$$

gegeben ist. $N$ ist die Anzahl aller Atome in der Volumeneinheit; $g_n$ das statistische Gewicht des Zustandes $n$.

Der Einfachheit halber wollen wir im folgenden die Besprechungen für die Thalliumatome im Zustand $6\,^2P_{1/2}$ mit dem Index 1, diejenigen im Zustand $6\,^2P_{3/2}$ mit dem Index 2 versehen. Dann haben wir für die genannten Zustände:

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{g_1}{g_2}\,e^{-\frac{E_1 - E_2}{kT}} = \frac{g_1}{g_2}\,e^{\frac{c\,h\,\Delta\nu}{kT}}. \tag{1}$$

Hier ist $\Delta\nu$ in Wellenzahlen ($\mathrm{cm}^{-1}$) ausgedrückt und ist in unserem Falle $7792{,}45\,\mathrm{cm}^{-1}$ (nach Paschen-Götze). Führen wir für alle Konstanten deren Zahlwerte ein (wir entnehmen sie dem Handb. d. Phys., Bd. XXIII), so ist:

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{g_1}{g_2}\,e^{\frac{11170}{T}}.$$

Die experimentelle Bestimmung von $N_1$ bzw. $N_2$ gibt uns die Möglichkeit, diese Temperaturabhängigkeit zu prüfen, bzw. das Verhältnis der

* W. Grotrian, ZS. f. Phys. **12**, 218, 1922.

statistischen Gewichte $\frac{g_1}{g_2}$ zu bestimmen; nach der Quantentheorie hat dieses den Wert 0,5.

Bekanntlich ermöglicht die anomale Dispersion die Größen $\mathfrak{N}_{ik}$, d. h. die Anzahl der Atome, welche im Übergange aus dem Zustand $i$ in $k$ begriffen sind, zu finden. Um daraus auf die Gesamtzahl der Atome zu schließen, welche sich im Anfangszustand $i$ befinden, muß die Summe $\sum \mathfrak{N}_{ik}$ über alle $k$ gebildet werden, d. h. über alle Absorptionslinien, welche dem Anfangszustand $i$ entstammen, d. h.

$$N_i = \sum_k \mathfrak{N}_{ik}.$$

Im vorliegenden Falle haben wir beim Thalliumdampf für den Zustand $6^2P_{1/2}$ (bzw. $2p_2$), wie aus Grotrians Schema folgt:

$$N_1 = \mathfrak{N}_{3776} + \mathfrak{N}_{2768}, \tag{2}$$

für den Zustand $6^2P_{3/2}$ (bzw. $2p_1$) entsprechend

$$N_2 = \mathfrak{N}_{5350} + \mathfrak{N}_{3529} + \mathfrak{N}_{3519}. \tag{2'}$$

Die weiteren Serienglieder liefern zu den gegebenen Summen nur einen ganz unbedeutenden Beitrag (einige Prozente), wie aus Kuhns* Angaben über die magnetische Drehung in Thalliumdampf folgt; wir können diese Glieder mit vollem Recht vernachlässigen. Es muß also die anomale Dispersion in der Nähe von fünf Linien gemessen werden, um auf Grund der Formel (1) die Berechnung des Verhältnisses der statistischen Gewichte zu ermöglichen.

Von den genannten fünf Absorptionslinien des Thalliums, welche in (2) vorkommen, sind für eine Glasoptik nur zwei, nämlich 5350 bzw. 3776, zugänglich. Berücksichtigen wir nur die letzten, so begehen wir einen Fehler, da tatsächlich die Verhältnisse $\frac{N_1}{N_2}$ und $\frac{\mathfrak{N}_{3776}}{\mathfrak{N}_{5351}}$ einander nicht gleich sind. Um die Gleichheit wieder herzustellen, muß ein unbekannter Koeffizient $\alpha$ eingeführt werden. Diese Unbestimmtheit zieht eine solche auch für das Verhältnis der statistischen Gewichte nach sich. Es wird nun weiter unten gezeigt, daß ganz zufälligerweise der Koeffizient $\alpha$ für den Thalliumdampf mit guter Annäherung den Wert 1 hat. Daher bleiben die von Fermi und Rasetti** aus ihren Messungen gezogenen Schlüsse, betreffend die Größe $\frac{g_1}{g_2}$, doch bestehen.

* W. Kuhn, Naturwiss. 13, 724, 1925.
** l. c.



Die Zahlenwerte von $\mathfrak{N}$ für die unberücksichtigten Absorptionslinien können in erster Annäherung aus den Angaben von Grotrian bzw. Kuhn und aus den Beobachtungen von Prokofjew geschätzt werden. Nach Grotrian haben die Absorptionslinien 3776 bzw. 2768 bei 1100° C nahezu gleiche Breiten (die erstere etwa 15 Å, die zweite 16 bis 18 Å). Andererseits findet Kuhn aus seinen Messungen über die magnetische Drehung, daß das Verhältnis $\frac{\mathfrak{N}_{3778}}{\mathfrak{N}_{2768}}$ mit einer Genauigkeit von 10 bis 14 % den Wert 0,4 hat. Daraus ist ersichtlich, daß $\mathfrak{N}_{3776}$ und $\mathfrak{N}_{2768}$ durchaus von derselben Größenordnung sein müssen.

Das Niveau $6\,^2P_{3/2}$ betreffend gibt Grotrian an, daß die Linie 5350 im Absorptionsspektrum bei 800° C erscheint, die Linien 3519, 3529 aber nur bei weiterer Temperatursteigerung bis etwa 850° C auftreten. Weiter konnte Prokofjew beim Dampf der Legierung 10 % K + 90 % Tl die anomale Dispersion in der Nähe von 3519/29 beobachten. Mit einem Zweiprismen-Uviolspektrographen von Bamberg wurde die anomale Dispersion des Dampfes dieser Legierung bei einer Temperatur von 1050° C photographiert. Auf der Aufnahme erscheint das gesamte Spektrum, in welchem die anomale Dispersion in der Nähe der ersten drei Kalium-Dubletts sichtbar ist; weiter ist die anomale Dispersion bei den $D$-Linien des Natriums, welches immer als Verunreinigung vorkommt, und endlich im Gebiete der Thalliumlinien 5350, 3776, 3529, 3519 deutlich zu erkennen. Fig. 1 ist eine Wiedergabe (zweifach vergrößert) zweier Teile dieser Aufnahme, welche die Linien 5350 bzw. 3529/19 enthält.

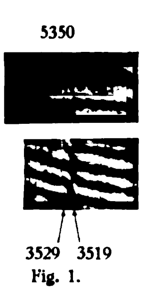


Fig. 1.

Die allgemeine Neigung der Interferenzlinien im Gebiete von 3529/19 wird durch die Linie 3776 verursacht, welche von sehr starker anomaler Dispersion begleitet ist. Ein Vergleich der beiden Aufnahmen zeigt ohne weiteres, daß die Dispersion in der Nähe von 3529/19 gegenüber derjenigen in der Nähe von 5350 nicht allzu klein erscheint. Es muß dabei beachtet werden, daß im Gebiete von 3529/19 das Auflösungsvermögen des Spektrographen dasjenige im Gebiete von 5350 ganz bedeutend übertrifft. Jedenfalls erscheinen auch hier die Werte von $\mathfrak{N}_{3529/19}$ bzw. $\mathfrak{N}_{5350}$ von derselben Größenordnung.

Diese, obgleich nur ungefähren Betrachtungen zeigen jedoch, daß den sich der Glasoptik entziehenden drei Linien eine Dispersion zu-

kommt, welche derjenigen der ersten zwei Linien sehr nahekommt. Über den Koeffizienten $\alpha$ der Gleichung

$$N_1 : N_2 = \alpha\,(\mathfrak{N}_{3776} : \mathfrak{N}_{5350})$$

geben die genannten Betrachtungen keinen Aufschluß.

Die obigen Dispersionsaufnahmen in der Nähe von 3529/19 lassen erkennen, daß die Linie 3519 von einer viel größeren Dispersion begleitet wird als die Linie 3529. Da diese beiden Linien einen Teil des Multipletts $p_i d_j$ darstellen, so muß hier nach Dorgelos Regel das Verhältnis den Wert 1 : 9 haben. Inwiefern dem so ist, kann auf Grund der vorhandenen Aufnahmen schwer beurteilt werden. Die Entscheidung dieser Frage wäre aber von großer Bedeutung.

Die vorliegende Untersuchung wurde mit der Anordnung von Prokofjew nach der Hakenmethode von Roschdestwensky durchgeführt. Über die nähere Beschreibung der Methodik sei auf die ausführliche Arbeit von Prokofjew* hingewiesen, hier sollen nur einige Einzelheiten angeführt werden.

Die zur Verfügung stehende Glasoptik gestattete, wie gesagt, nur die Linien 3776 bzw. 5350 zu studieren. In das eine der interferierenden Lichtbündel wurde ein Platinofen von Heraeus, 60 cm lang, eingeführt. Im zweiten befand sich eine kompensierende evakuierte Glasröhre. Im Ofen befand sich eine 1 m lange Quarzröhre und in ihr ein 70 cm langes, 1,7 cm weites Stahlrohr; dasselbe diente dazu, die Quarzröhre vor Zerstörung zu schützen; in dessen Mitte wurde metallisches Thallium eingeführt. Beide Röhren — diejenige aus Glas wie diejenige aus Quarz — hatten an ihren Enden angekittete planparallele Fenster von gleichen Abmessungen. Die Quarzröhre wurde mittels einer Pfeifferschen Ölpumpe evakuiert; in manchen Fällen wurde in ihr, um die Destillation des Thalliumdampfes zu verhindern, ein Druck von etwa 1 bis 2 cm zugelassen. Die Temperaturmessungen wurden mit Hilfe eines Thermoelements aus Pt — Pt Rh ausgeführt; die Lötstelle wurde in die Mitte des Ofens außerhalb der Quarzröhre gebracht, auf diese Weise wurde die maximale Temperatur ermittelt. Das Thermoelement wurde im pyrometrischen Laboratorium des Optischen Instituts in Leningrad durch Vergleich mit einem normalen Thermoelement geeicht. Die Aufnahme der grünen Linie 5350 geschah im Spektrum dritter Ordnung eines planen Diffraktionsgitters, diejenige der ultravioletten Linie 3776 im Spektrum erster Ordnung; beide Linien wurden gleichzeitig auf zwei

* W. Prokofjew, Phil. Mag. 3, 1010, 1927.

verschiedenen Platten aufgenommen. Es muß betont werden, daß der Kohlebogen, welcher als Lichtquelle diente, im Gebiet der grünen Linie ein gutes kontinuierliches Spektrum liefert, während in der Nähe der Linie 3776 das Spektrum so gut wie gar nicht kontinuierlich ist; die Linie erscheint zwischen sehr intensiven Banden der vierten Cyangruppe, welche von 3884 ab beginnt. Fig. 2 veranschaulicht die Haken (zweifach vergrößert), wie sie üblicherweise beobachtet wurden; 2a gibt das Bild für die grüne Linie mit einem Gangunterschied von 4 mm Glas im zweiten Lichtbündel; 2b bzw. 2c dasselbe für die ultraviolette Linie mit den jeweiligen Gangunterschieden 4 bzw. 2 mm Glas. Die sehr intensiven Emissionsbanden erlauben keinen größeren Gangunterschied zu verwenden, weil die scharfen Haken neben diesen Banden so gut wie vollständig verschwinden. Es muß dazu noch die Ungleichmäßigkeit im Verhalten der absorbierenden Dampfschicht berücksichtigt werden*. Praktisch konnte nur ein Gangunterschied von 2 mm und nicht höher als 4 mm Glas zur Verwendung kommen. Da das Glas im Gebiet von 3776 in gewissem Maße absorbierend wirkt, mußte die Aufnahmezeit bei einer Spaltbreite von 0,05 bis 0,02 mm auf etwa 5 bis 15 Minuten gesteigert werden. Bei der Aufnahme der grünen Linie stieß man auf keine besonderen Schwierigkeiten.



Fig. 2.

Die Messungen wurden folgendermaßen ausgeführt: Es wurde der Abstand $\delta$ zwischen den Gipfeln der Hakensysteme ermittelt, welche sich auf den beiden entgegengesetzten Seiten der zu untersuchenden Linie befanden. Die gefundene Größe $\delta$ muß noch so umgerechnet werden, daß sie die Wellenlängendifferenz der Gipfel (in Å) ausdrückt. Dann haben wir die Formel**

$$\frac{\mathfrak{N}_1}{\mathfrak{N}_2} = \frac{\delta_1^2}{\delta_2^2}\,\frac{K_1}{K_2}\left(\frac{\lambda_2}{\lambda_1}\right)^3.$$

Hier und im folgenden bezieht sich der Index (1) auf die Linie 3776, der Index (2) auf die Linie 5350. $K_1$ und $K_2$ sind zwei Konstanten, welche von der Dicke und vom Brechungskoeffizienten der in das Inter-

* Keilwirkung, vgl. Prokofjew, Phil. Mag. l. c. S. 1018.
** D. S. Roschdestwensky, l. c.

ferometer eingeschalteten Glasplatte abhängig sind. Nach Einsetzen aller Zahlenwerte erhalten wir:

$$\frac{\mathfrak{N}_1}{\mathfrak{N}_2} = 12{,}44 \frac{\delta_1^2}{\delta_2^2}.$$

Hier ist der Koeffizient der rechten Seite so berechnet, daß für $\delta_1$ bzw. $\delta_2$ die unmittelbar auf der photographischen Platte gemessenen Größen in die Formel eingehen. Der Wert von $\delta_1$ war von der Größenordnung mehrerer Millimeter (z. B. 5,8 mm bei 950° C), $\delta_2$ betrug nur einige Zehntel Millimeter (z. B. 0,34 mm bei der genannten Temperatur). Der große Wert von $\delta_1$ hat zur Folge, daß trotz der erwähnten ungünstigen Umstände — wie das Auftreten der Cyanbanden, die Ungleichmäßigkeit der absorbierenden Schicht — der bei der Ausmessung begangene Fehler keinen großen relativen Fehler bedingte.

Dispersionsmessungen wurden für vier Temperaturen vorgenommen. Die Resultate ihrer Berechnungen sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Tabelle 1.

| $t^0$ C | $T$ | $\frac{\mathfrak{N}_1}{\mathfrak{N}_2}$ | Die Zahl der Messungen |
|---|---|---|---|
| 892 | 1165 | 7105 | 8 |
| 955 | 1228 | 4411 | 10 |
| 1005 | 1278 | 3401 | 7 |
| 1107 | 1380 | 1954 | 2 |

Daraus geht hervor, daß der Wert von $\mathfrak{N}_1 : \mathfrak{N}_2$ bei Temperatursteigerung sehr schnell abnimmt. Es ist zu erwarten, daß auch das Verhältnis $\mathfrak{N}_1 : \mathfrak{N}_2$ dem Boltzmannschen Gesetz folgt, daß also

$$\frac{\mathfrak{N}_1}{\mathfrak{N}_2} = a\, e^{\frac{11170}{T}} \tag{3}$$

ist; nur muß sich der Koeffizient $a$ von dem entsprechenden Koeffizienten der Formel (1) unterscheiden. Er läßt sich aus den in Tab. 1 angegebenen Zahlen berechnen; die erhaltenen Werte sind in der Tab. 2 angegeben.

Tabelle 2.

| $T$ | $a$ |
|---|---|
| 1165 | 0,485 |
| 1228 | 0,493 |
| 1278 | 0,539 |
| 1380 | 0,591 |
| Mittelwert: | 0,527 |

Dieser Mittelwert kommt der wahren Größe des Verhältnisses der statistischen Gewichte $\left(\frac{g_1}{g_2} = 0,5\right)$ sehr nahe. Aber die Übereinstimmung beruht, wie weiter unten gezeigt werden wird, auf reinem Zufall.

Man sieht aus Tab. 2, daß $a$ mit $T$ wächst. Das hat seine Ursache im folgenden. Wie oben erwähnt, wurde stets die maximale Temperatur im Ofen gemessen, tatsächlich bestand aber eine bedeutende Temperaturdifferenz längs der Achse des Ofens. Demgemäß ergeben die Dispersionsmessungen eine der mittleren Temperatur entsprechende Dispersion. Dieser Umstand muß besonders für die grüne Linie von Bedeutung sein, da die Dispersion von der Temperatur stark abhängig ist (Exponentialfunktion) und an und für sich sehr klein ist; außerdem weicht die „mittlere" Temperatur in um so höherem Maße von der gemessenen ab, je höher die Temperatur ist. Wie groß der Einfluß einer solchen Korrektion sein kann, ist aus folgendem Beispiel ersichtlich. Setzen wir statt $T = 1380$ $T = 1370$ ein, so erhalten wir für $a$ den Wert 0,558 (s. Tab. 2), d. h. also, einer geringen Temperaturkorrektion entspricht eine große Änderung des Koeffizienten $a$. Leider ermöglichten die erwähnten Versuchsbedingungen nicht, den Wert der Temperaturkorrektion auch angenähert zu schätzen; deshalb mußten alle Ergebnisse ohne jede Korrektion zur Verwendung kommen.

Nach dem soeben Gesagten kann aus der Tab. 2 jedenfalls gefolgert werden, daß das Verhältnis $\mathfrak{N}_1 : \mathfrak{N}_2$ mit genügender Genauigkeit dem Boltzmannschen Gesetz folgt, und daß die Exponentialfunktion (3) mit derjenigen in (1) zusammenfällt*. Dieses Ergebnis hat eine gewisse prinzipielle Bedeutung, denn es zeigt, wie aus dem Vergleich von (1) und (3) erhellt, daß die Verteilung der Atome auf verschiedene Absorptionsserien von der Temperatur unabhängig bleibt, daß mit anderen Worten die Absorptionswahrscheinlichkeit für die entsprechenden Glieder zweier verschiedener Serien keine Funktion der Temperatur ist. Dies Verhalten war zu erwarten, da die Absorptionswahrscheinlichkeit ihrer Definition nach nicht von der Temperatur abhängig sein kann.

Die Quantentheorie der anomalen Dispersion** liefert uns eine Beziehung zwischen den Atomzahlen in einem Zustand $j$ und der Zahl der

---

* Das folgt auch aus den Messungen, welche Fermi und Rasetti an diesen Linien angestellt haben.

** R. Ladenburg, H. Kopfermann, u. A. Carst. l. c. S. 257.

Dispersionszentren, welche dem Übergang der Atome aus dem Zustand $j$ in einen anderen, z. B. $k$, entsprechen:

$$f_{jk} = \frac{\mathfrak{N}_{jk}}{N_j} = A_{kj}\frac{g_k}{g_j}\frac{\tau_{kj}}{3}.$$

In unserem Falle ist $k$ das erste Niveau der $s$-Terme; $j$ hat die Werte 1 für 3776 bzw. 2 für 5350. Schreiben wir den obigen Ausdruck einmal für 3776, das andere Mal für 5350 und dividieren, so erhalten wir:

$$\frac{N_1}{N_2}\cdot\frac{\mathfrak{N}_{2s}}{\mathfrak{N}_{1s}} = \frac{A_{s2}}{A_{s1}}\frac{g_1}{g_2}\frac{\tau_{s2}}{\tau_{s1}}$$

oder, da $\tau_{jk}$ proportional $\lambda_{jk}^2$ ist, und wenn man $\frac{N_1}{N_2}$ aus (1) einsetzt:

$$e^{\frac{11170}{T}}\frac{\mathfrak{N}_{2s}}{\mathfrak{N}_{1s}} = \frac{A_{s2}}{A_{s1}}\left(\frac{\lambda_{s2}}{\lambda_{s1}}\right)^2.$$

Dabei fällt das Verhältnis der statistischen Gewichte heraus; es kann also nicht aus unseren Messungen ermittelt werden, wohl aber das Verhältnis der Wahrscheinlichkeiten zweier entsprechender spontaner Übergänge:

$$\frac{A_{s2}}{A_{s1}} = \frac{e^{\frac{11170}{T}}}{\frac{\mathfrak{N}_{1s}}{\mathfrak{N}_{2s}}\left(\frac{\lambda_{s2}}{\lambda_{s1}}\right)^2}.$$

In diesen Ausdruck setzen wir noch $\frac{\mathfrak{N}_{1s}}{\mathfrak{N}_{2s}} = a\,e^{\frac{11170}{T}}$ ein und bekommen:

$$\frac{A_{s2}}{A_{s1}} = \frac{1}{a}\left(\frac{\lambda_{s1}}{\lambda_{s2}}\right)^2 = \frac{1}{a\,.\,2{,}01}. \tag{4}$$

Nehmen wir für $a$ den von uns gegebenen Mittelwert 0,527 an, so erhalten wir:

$$\frac{A_{s2}}{A_{s1}} = 0{,}95.$$

Es sind also die Wahrscheinlichkeiten der spontanen Übergänge $2s \rightarrow 2p_1$ bzw. $2s \rightarrow 2p_2$ (die Bezeichnungen nach Paschen-Götze) einander gleich.

Wenden wir uns den Alkalimetallen zu, so sind für diese, wie Ladenburg und Minkowski* nach Minkowskis Messungen der magnetischen Drehung im Natriumdampf berechnet haben, die Wahrscheinlichkeiten der spontanen Übergänge $2p_1 \rightarrow 2s$ bzw. $2p_2 \rightarrow 2s$ auch einander gleich.

---

* R. Ladenburg und R. Minkowski, ZS. f. Phys. **6**, 153, 1921.

Die Übereinstimmung der Resultate hat zweifellos eine grundsätzliche Bedeutung, insofern sie für die entsprechenden Niveaus der Atome aufgedeckt ist, welche Elementen verschiedener Gruppen angehören.

Halten wir es für erwiesen, daß das Verhältnis $\frac{A_{s2}}{A_{s1}}$ für die Elemente der dritten Gruppe gleich Eins sein muß, so wird verständlich, daß der Zahlenwert von $a$ dem Verhältnis $\frac{g_1}{g_2} = 0{,}5$ so nahe kommt. Es ist nämlich, wenn wir in (4) $\frac{A_{s2}}{A_{s1}}$ gleich Eins setzen,

$$a = \left(\frac{\lambda_{s1}}{\lambda_{s2}}\right)^2.$$

Dies Verhältnis der Quadrate der Wellenlängen ist in unserem Falle gleich 0,4975. Werden aber ähnliche Messungen an anderen Linien, z. B. für Indium oder auch an anderen Linien des Thalliums ausgeführt, so müssen sich für $a$ ganz andere Zahlenwerte ergeben, welche sich von der Zahl 0,5, dem theoretischen Werte für das Verhältnis der statistischen Gewichte, beträchtlich unterscheiden werden.

In unserem Falle weicht $a$ nur um 0,5 % von dem theoretischen Werte des Verhältnisses $g_1 : g_2$ ab. Deshalb kann, soweit das Boltzmannsche Gesetz auch für $\mathfrak{N}_{3776} : \mathfrak{N}_{5350}$ gültig bleibt, das Verhältnis $\frac{h}{k}$, wie es Fermi und Rasetti tun, aus den Versuchen ermittelt werden.

Leningrad, Optisches Institut.

# Einige Bemerkungen zu der Arbeit von W. Kusnezow und N. Bessonow „Zur Frage nach dem Verhältnis der Oberflächenenergien verschiedener Flächen bei Steinsalzkristallen".

Von S. Arzybischew in Irkutsk.

(Eingegangen am 10. Februar 1928.)

In seiner Arbeit* hat W. Kusnezow gezeigt, daß die Flächenenergien eines Steinsalzkristalles $\sigma$, bestimmt aus der Spaltungsarbeit längs der Flächen (100), (110), (111), im Verhältnis

$$\sigma_{(100)} : \sigma_{(110)} : \sigma_{(111)} = 1 : 1{,}42 : 1{,}73$$

zueinander stehen.

In einer anderen Arbeit** sucht W. Kusnezow seine theoretischen Ergebnisse experimentell zu prüfen, indem er in Gemeinschaft mit N. Bessonow die Arbeit bestimmt, die notwendig ist, um die erwähnten Ebenen des Kristalls zu schleifen.

Diese Arbeit setzen die Verfasser der Flächenenergie proportional, indem sie den Schleifprozeß als eine Summe elementarer Spaltungsprozesse längs der (100)-Ebene betrachten, wenn aus der Kristalloberfläche kleine Würfel oder rechteckige Körper ausgedreht werden.

Diese Annahme scheint mir sehr unsicher zu sein, da sie nur unter folgenden Bedingungen denkbar ist:

1. die ganze Schleifarbeit ist nur für die Abspaltung kleiner Teilchen von der Kristallfläche verbraucht;

2. die mittleren linearen Abmessungen der abgeschliffenen Teilchen sind den Flächenenergien umgekehrt proportional.

Sicherlich ist die erste Bedingung nicht erfüllt, da ein großer Teil der Arbeit auf die weitere Verkleinerung der abgespaltenen Teilchen verbraucht wird. Die zweite Bedingung ist als ganz willkürlich zu betrachten.

Ich habe die Versuche mit zwei Steinsalzkristallplatten, die parallel den Flächen (101) und (110) ausgeschnitten waren, und deren Flächeninhalt 11,86 und 11,77 cm² betrug, wiederholt.

Die Kristallplatten waren mit einem Gewicht und einer leichten Federwage festgehalten, während unter der Platte ein Streifen Schmirgelpapier durchgezogen wurde. Die Angaben der Federwage konnten auf einem bewegten, berußten Papierstreifen mit großer Genauigkeit gelesen werden.

* ZS. f. Phys. **42**, 905, 1927.
** Ebenda **44**, 229, 1927.



Ich fand den Reibungskoeffizienten der (110)-Fläche im Mittel 13 % kleiner als den der Fläche (100). W. Kusnezow fand eine Differenz von nur etwa 3 %.

Weiter habe ich das Verhältnis $\alpha''/\alpha'$ der Abschleifarbeit längs der Flächen (100) und (110) bestimmt.

Die erste Versuchsreihe, die mit Schmirgelpapier Nr. 1 ausgeführt war, gab im Mittel

$$\alpha''/\alpha' = 13,3.$$

Das Papier war während der Vorversuche stark abgeglättet und mit Salzpulver bedeckt.

Die zweite und dritte Versuchsreihe war mit Schmirgelpapier Nr. 00 ausgeführt. Bei jedem Versuch wurde das Schmirgelpapier 10 mal unter jeder Kristallplatte durchgezogen, wobei darauf gesehen wurde, das Steinsalzpulver möglichst zu entfernen.

Der erste Versuch jeder Reihe wurde mit einem neuen Papierstück ausgeführt.

Zweite Reihe:

| Nummer des Versuches | 1 | 2 | 3 | 4 | Mittel |
|---|---|---|---|---|---|
| $\alpha''/\alpha'$ | 1,92 | 1,9 | 1,48 | 1,26 | 1,64 |

Dritte Reihe:

| Nummer des Versuches | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | Mittel |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\alpha''/\alpha'$ | 2,2 | 1,7 | 1,36 | 1,28 | 1,37 | 1,42 | 1,29 | 1,44 | 1,51 |

Kusnezow und Bessonow haben gefunden $\alpha''/\alpha' = 1,46$, das dem theoretischen Werte 1,42 sehr nahe kommt.

Meine Versuche ergeben einen bedeutend größeren Wert, und lassen vermuten, daß der wahre Wert noch größer ist.

In der Tat war während der ersten Versuche, als das Schmirgelpapier rein war, auch das Verhältnis $\alpha''/\alpha'$ groß. Allmählich wird das Papier mit Steinsalzpulver bedeckt und das Verhältnis $\alpha''/\alpha'$ sinkt, da ein Teil der Schleifarbeit zur Zerkleinerung des Pulvers verbraucht wird.

Zum Schlusse möchte ich noch auf eine Fehlerquelle hinweisen, die, wie mir scheint, unberücksichtigt blieb. Es ist unmöglich, den Steinsalzkristall auf einem bewegten Schmirgelpapier allein mit einem Gewicht festzuhalten. Bei meinen Versuchen erwies sich eine Federwage als notwendig. Kusnezow und Bessonow haben sich einer Federwage nicht bedient. In ihrem Falle mußte der Steinsalzkristall auf dem Diskus eine solche Lage annehmen, daß der Faden, an dem das Gewicht aufgehängt war, und der Hebelarm, der den Kristall trug, einen stumpfen Winkel bildeten. Dieser Umstand könnte einen bedeutenden Fehler in der Arbeitsbestimmung verursachen.

Irkutsk, Physikalisches Laboratorium der Universität.

# Über die Natur der dielektrischen Verluste.

Von A. Joffé.

Entgegnung auf die gleichnamigen Bemerkungen von Hans Schiller*.

(Eingegangen am 2. März 1928**.)

Herr Schiller wendet sich gegen die von Sinjelnikoff und Walther an einigen Beispielen bestätigte Erklärung der Verluste durch Ionenleitung und Joulesche Wärme. Es wird versucht zu zeigen, daß keiner der Schillerschen Einwände stichhaltig ist. Der Abhandlung von Sinjelnikoff und Walther liegt ein umfangreiches Material zugrunde, das allerdings immer noch nicht veröffentlicht ist und Herrn Schiller naturgemäß unbekannt war. Die einzelnen Einwände werden diskutiert und richtiggestellt. Es scheint nichts im Wege zu stehen, die Erklärung der Verluste durch Sinjelnikoff und Walther als eine Theorie anzusehen, die das Wesentliche trifft, die aber noch weiter ausgebaut werden muß, um alle in der Natur vorkommenden Fälle auch mathematisch zu erfassen. Daneben werden in einzelnen Fällen Dipoldrehungen, Säuberung der Substanz und Inhomogenität zu berücksichtigen sein.

Ich möchte vorausnehmen, daß die scharfe Kritik, der Herr Schiller die Arbeit von K. Sinjelnikoff und Anton Walther*** unterzogen hat, mir in keinem Punkte als berechtigt erscheint. Sie beruht teilweise auf der Knappheit der Darstellung bei Sinjelnikoff und Walther, die vieles als bekannt vorausgesetzt haben, was ja nur im Kreise unseres Laboratoriums geläufig ist. Vor allem fehlte der Hinweis auf die Tatsache, daß die angeführten Messungen zum Zwecke einer Illustration aus einem umfangreichen Material ausgewählt worden sind. In der Tat sind über 200 verschiedene Dielektrika auf ihr Verhalten bezüglich räumlicher Ladungen bei Stromdurchgang untersucht worden.

Es hat sich dabei gezeigt, daß die bei Stromdurchgang entstehende Gegenspannung (Polarisation) eine viel allgemeinere Erscheinung ist, als wohl früher angenommen wurde. Die Schnelligkeit der Ausbildung der räumlichen Ladungen, der Grenzwert der Spannung, die geometrische Verteilung der Ladungen variieren in weitesten Grenzen, je nach der Leitfähigkeit, Temperatur und chemischen Zusammensetzung. Trotzdem bleibt der Vorgang immer physikalisch derselbe. In manchen Stoffen

* Hans Schiller, ZS. f. Phys. **42**, 246, 1927.

** Durch meine Schuld ist diese Entgegnung, die schon mit Sinjelnikoff und Walther im Juli fertiggestellt worden ist, erst jetzt abgeschickt. Ich fügte dabei einen Hinweis auf die Phys. ZS. bei, der leichter zugänglich ist als die anderen.

*** K. Sinjelnikoff und A. Walther, ZS. f. Phys. **40**, 786, 1927.



benötigt die Ausbildung der Gegenspannung viele Tage, in anderen dagegen spielt sich der Vorgang innerhalb $10^{-4}$ sec ab. Der letztere Fall ist gerade für viele technische Isolierstoffe typisch.

Es scheint durchaus zweckmäßig zu sein, das Verhalten der meisten Stoffe durch zwei Größen zu beschreiben, die eine einfache physikalische Deutung zulassen: Durch die wahre Leitfähigkeit und durch die „Kapazität“ der Raumladung, die die geometrische Verteilung der Ladungen zum Ausdruck bringt. Ich möchte hervorheben, daß beide Größen direkt und unabhängig von Sinjelnikoff und Walther gemessen worden sind, deren physikalische Deutung durch Sondenmessung der Spannungsverteilung direkt kontrolliert worden war. Demnach ist die von Sinjelnikoff und Walther vorgeschlagene Erklärung eine regelrechte physikalische Theorie, die keinesfalls als eine Wiederholung von rein formalen Ansätzen, die empirisch vorgeschlagen wurden, bezeichnet werden kann. Insbesondere hat die physikalische Theorie den Vorzug, daß sie die Grenzen ihrer Gültigkeit leicht erkennen läßt.

Die vereinfachte Theorie macht einige Vernachlässigungen, die, wie die Erfahrung gezeigt hatte, oft zutreffen und dann der ganzen Theorie eine besonders einfache Gestalt verleihen, eine Gestalt, die dem Superpositionsprinzip genügt und mit den schon früher angewandten formellen Ansätzen übereinstimmt. Die Annahme, daß die Leitfähigkeit der „Polarisationsschicht“ zu vernachlässigen ist, muß zunächst geprüft werden. Wenn nicht, so darf man auch nicht ohne weiteres die Leitfähigkeit dieser Schicht als konstant ansetzen. Sie mag von der Zeit und von der Spannung abhängen. Letzteres infolge von Erscheinungen der Stoßionisation, die von mir unlängst beschrieben wurden*.

Ebenso spielen diese Erscheinungen eine entscheidende Rolle bei der Bestimmung des Wertes der Grenzspannung der Polarisation. Entgegen der Behauptung von Schiller ist es wohl möglich und tatsächlich geschehen, die Abweichung vom Ohmschen Gesetz bei hohen Feldern auf den Wert der Grenzspannung zurückzuführen. Es ist kaum einzusehen, was gegen die Messungen von Sinjelnikoff und Walther, die das Ohmsche Gesetz auch für die höchsten Felder bis zum Anfang der Stoßionisation quantitativ bestätigt haben, einzuwenden wäre.

Überhaupt sehe ich den Wert der Arbeit von Sinjelnikoff und Walther darin, daß sie nicht nur die Folgerungen und formalen Gesetze,

---

* Sitzungsber. d. Akad. d. Wiss. der U. S. S. R., November 1926. — Journ. of Mathematics and Physics Mass. Inst. of Technol., März 1927. — Phys. ZS. 28, 911, 1927, Heft 24.



sondern auch die physikalischen Grundannahmen direkt bestätigt und gemessen haben. Die Gegenspannung, deren Größe und räumliche Verteilung, die Polarisationskapazität, die wahre Leitfähigkeit, die Leitfähigkeit der Polarisationsschicht und die Grenzspannung sind keine Hypothesen. Alle diese Größen sind an einigen typischen Isolatoren gemessen worden. Die physikalische Bedeutung dieser Größen ist dann auch auf andere Stoffe übertragen, deren Verhalten mit den ersten übereinstimmt. Solange kein Widerspruch entsteht, ist dies Verfahren wohl zulässig. Es ist ja wohl kaum notwendig, die ganze Untersuchung an jedem Stoffe zu wiederholen. Ich hoffe, daß, nachdem die Ergebnisse der umfangreichen Arbeit Herrn Schiller bekannt werden, er seine Bedenken fallen lassen wird.

Im speziellen stellen sich die Einwände von Schiller gegen Sinjelnikoff und Walther wie folgt:

1. Herr Schiller hebt die Schwierigkeiten hervor, die der Erklärung der Verluste durch Ionenleitung entgegentreten. Diese Schwierigkeiten existieren tatsächlich, solange der Vorgang der Ionenleitung und Raumladung nicht bekannt ist. Diese Untersuchung haben aber Sinjelnikoff und Walther durchgeführt.

2. Herr Schiller sieht einen Widerspruch darin, daß paraffiniertes Papier und Mischungen von Wachs und Kolophonium, die als Schulbeispiele der inhomogenen Dielektrika gelten, durch denselben Mechanismus der Ionenleitung im wesentlichen darzustellen sind. Die Schlußfolgerung von Schiller wäre richtig, nur wenn Verluste durch Inhomogenität alle anderen ausschließen würden. Da sie sich aber superponieren, kommt es beim faktischen Verhalten nur auf die quantitativen Verhältnisse an. Schellack und Paraffin geschichtet mögen typisch für Inhomogenitätsverluste sein. Bei den von Sinjelnikoff und Walther angeführten Beispielen überwogen bei weitem die Jouleschen Verluste. Außerdem darf eine gleichmäßige Mischung (Lösung) von zwei Stoffen nicht als inhomogen im elektrischen Sinne bezeichnet werden.

3. Herr Schiller hat den Versuch, die Abweichung vom Ohmschen Gesetz durch das Grenzpotential der Gegenspannung zu erklären, als unzureichend erklärt. Sinjelnikoff und Walther haben aber durch Versuche, die sie nachher gemacht haben, bewiesen, daß dem doch so ist. Die Schätzungen von Schiller, die zum Teil auf einem physikalischen Gefühl beruhten, haben sich als nicht immer bestätigt erwiesen.

4. Die Behauptung von Sinjelnikoff und Walther, daß die Gegenspannung in einem winzigen Bruchteil einer Sekunde bis zur

Größenordnung der angelegten Spannung anwachse, darf nicht ironisch behandelt werden. Sie ist wahr. Allerdings vorläufig nur an den von den Autoren angeführten Beispielen publiziert.

5. Was die Ursachen der Abnahme des Stromes betrifft, so sind deren mehrere denkbar: Abnahme der Leitfähigkeit durch Abwanderung der Ionen oder Kataphorese, Drehung der dipolaren Moleküle, Aufladeströme in inhomogenen Dielektrika und mehrere noch. Mißt man aber die Gegenspannung, wie die Autoren es getan haben, so weiß man, welchen Anteil die Polarisation an diesen Erscheinungen hat. Mit wenigen Ausnahmen scheint die Raumladung das Wesentliche zu sein. Sobald man das weiß, wird man kaum auf den formalen Standpunkt zurückkehren wollen.

6. Bei Glimmer — besonders bei gut isolierendem — mag der Vorgang der Ausbildung der Raumladung mehrere Sekunden dauern. Die Polarisationskapazität ist von der Größenordnung der geometrischen. Daher könnte die Kapazität eines Kondensators bis auf das Doppelte wachsen, wenn man die gesamte Raumladung mitnimmt. Liest man die Beschreibung der Versuche bei Curtis, wo der Kondensator für 1 Sekunde geladen, 1 Sekunde kurzgeschlossen, dann 30 Sekunden isoliert und schließlich momentan durch ein ballistisches Galvanometer entladen wurde, so sieht man ohne genaue Analyse des Vorganges, daß die Messung keinesfalls die gesamte absorbierte Raumladung ergeben kann.

7. Ich will nicht auf die möglichen Fehlerquellen der Versuche von Sinjelnikoff und Walther eingehen. Sie werden an anderer Stelle diskutiert. Es kam keiner der von Schiller vermuteten Widerstände zur Anwendung, sondern eine innen mit Ruß überzogene Vakuumröhre, deren Widerstand oft geprüft wurde.

8. Was den Verlauf der Stromstärke in den ersten Augenblicken betrifft, so konnte in einigen Fällen (so bei Kalkspat) gezeigt werden, daß er dem Exponentialgesetz genügt. Es sind allerdings auch Fälle vorhanden, wo die Formel von R. Kohlrausch,

$$i = \frac{A}{t^n},$$

besser zu passen scheint (siehe die demnächst erscheinende Arbeit von Goldhammer). Dabei würde ich die Ergebnisse von Tank nicht als maßgebend betrachten, da er die wesentlichste Fehlerquelle gar nicht berücksichtigt hatte. In der ersten Zeit nach dem Anlegen der Spannung superponiert sich nämlich dem Leitungsstrom die auf die Elektroden zurückfließende Influenzladung, die auf der Oberfläche des Isolators ent-

steht. Ich könnte sagen, daß die Messung der Leitfähigkeit der Isolatoren auf die Vermeidung oder Herabsetzung dieser Fehlerquelle hinausläuft, die von Tank außer acht gelassen wurde.

9. Die mathematische Theorie gibt zwei Näherungen, die die Behandlung wesentlich vereinfachen und, wie an einigen Beispielen gezeigt, oft ausreichen. Daß sie keine volle Theorie ist, dessen werden sich wohl auch die Autoren bewußt sein, da sie ja die physikalischen Grundannahmen geprüft haben. Diese Prüfung führt zu einer vollständigen physikalischen Erklärung, deren mathematische Fassung aber recht kompliziert ist und aus dem Rahmen der linearen Gleichungen fällt. Es liegt aber keine Schwierigkeit vor, sie nötigenfalls auch genauer zu approximieren. Demnach beansprucht auch die erste Näherung keine allgemeine und strenge Gültigkeit. Es hat aber oft keinen Zweck, weiter zu gehen, falls auch diese Näherung ausreicht. Man kann jedenfalls im voraus sehen, an welche Grenzen ihre Anwendung gebunden ist.

Zur Zeit der Veröffentlichung von Sinjelnikoff und Walther waren noch die Versuche über die Grenzspannung und die Vorgänge in der Grenzschicht im Gange. Die quantitative Theorie konnte noch nicht auf diese Fälle ausgedehnt werden. Nachdem unsere Kenntnisse auf diesem Gebiet fortgeschritten sind, muß eine Verallgemeinerung der mathematischen Theorie versucht werden.

Leningrad, Physikalisch-Technisches Laboratorium, Juli 1927.

---

# Eine Methode zum Ausmessen von Spektralphotographien.

Von **Wilhelm Hirschel** in Bussum (Holland).

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 9. März 1928.)

Es wird die Spektralphotographie mit der Photographie eines langen, in Millimeter geteilten Maßstabes verglichen.

Zum genauen Ausmessen von photographierten Spektren gebraucht man in der Regel ein Meßmikroskop. Die Methode von Exner und Hatschek, die Spektren vergrößert zu projizieren, kommt für gewöhnliche Arbeiten wohl kaum in Frage, da die Aufstellung zu schwierig ist. De Gramont* suchte die ermüdende Arbeit mit dem Meßmikroskop zu erleichtern, indem er seine Spektren mittels einer auf Glas geritzten Skale, die den Tisch des Mikroskops bildet, und eines Okular-Mikrometers ausmaß.

Folgende Methode, die ich nicht in den Handbüchern der Spektroskopie beschrieben finde, ermöglicht es, Spektren mit viel geringerer Mühe und, vor allem für analytische Arbeiten, mit hinreichender Genauigkeit auszumessen.

Ich photographierte einen 1500 mm langen, in Millimeter eingeteilten Maßstab derart, daß die Länge der Photographie 60 mm betrug. Man erhält so einen verkleinerten Maßstab, dessen Striche etwa 0,04 mm voneinander abstehen. Man legt nun die auszumessende Photographie Schicht gegen Schicht auf den Maßstab und liest bei durchscheinendem Licht unter dem Mikroskop die Stellung der Linien hintereinander ab. Bei 25facher Vergrößerung scheinen dann die Teilstriche, deren Abstand auf der Photographie 0,04 mm beträgt, wieder 1 mm voneinander abzustehen, so daß man gut 0,01 mm schätzen kann. Man kann nun auch die aufeinandergelegten Platten vergrößert projizieren und die Stellung der Linien mit freiem Auge ablesen.

Umstehende Abbildung ist die Mikrophotographie einiger Eisenlinien über dem Maßstabe, wie diese dem Auge im Mikroskop erscheinen.

Die Genauigkeit der Methode würde bei absoluten Messungen von der Güte des photographierten Maßstabes und von der Güte der Photographie selbst (Verzeichnung) abhängen. Wenn man jedoch den photographierten Maßstab zunächst dazu benutzt, um die Kurve seines Spektrographen zu zeichnen, und wenn man das Ausmessen der Spektren immer in derselben

* Boisbaudran et A. de Gramont, Analyse Spectrale, S. 239.





Weise vornimmt, so fallen Fehler, die vom ursprünglichen Maßstabe oder vom Verzeichnen der Linse herstammen könnten, heraus.

Um die eventuelle Verzeichnung an dem photographischen Maßstabe festzustellen, maß ich den Abstand der Linien *a* und *e* der Figur von den

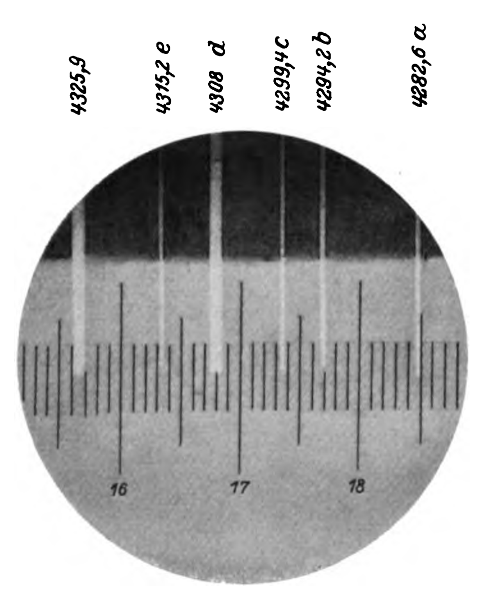



Fig. 1.

Enden und von der Mitte des Maßstabes. Ich erhielt hierbei an dem einen Ende 21,5, in der Mitte und am anderen Ende 21,6 Teilstriche, also eine Differenz, die innerhalb der Beobachtungsfehler liegt. Die Photographie des ursprünglichen Maßstabes kann bei scharfer Einstellung auch so vorgenommen werden, daß die Verkleinerung 1 : 50 beträgt, so daß die Millimeterstriche in der Photographie um 0,02 mm voneinander abstehen.

# Die korrespondenzmäßige Beziehung zwischen den Matrizen und den Fourierkoeffizienten des Wasserstoffproblems.

Von **Carl Eckart**, z. Z. in München.

(Eingegangen am 16. März 1928.)

Das allgemeine Element der Matrix des Radiusvektors im Wasserstoffproblem wird mittels Formeln von Epstein als hypergeometrische Funktion ausgedrückt. Der Grenzwert dieser Funktion im Limes $h = 0$ und Quantenzahlen $= \infty$ wird dann berechnet, und es ergibt sich, daß er mit dem Fourierkoeffizienten der klassischen Bewegung übereinstimmt. Dies Ergebnis ist im Einklang mit dem Bohrschen Korrespondenzprinzip.

P. Debye* und der Verfasser** haben versucht, einen allgemeinen Beweis dafür zu erbringen, daß die Matrizenelemente bei unendlich großen Quantenzahlen und verschwindendem $h$ stetig in die Fourierkoeffizienten der klassischen Bewegung übergehen. Obgleich dieser Beweis formal erbracht worden ist, so ist er keineswegs als funktionentheoretisch streng anzusehen, da stets mit asymptotischen (also divergierenden) Reihen gerechnet wird. Trotzdem muß der Satz (das „Korrespondenzprinzip" der Bohrschen Theorie) als richtig angenommen werden, sonst würden allzu große physikalische Schwierigkeiten entstehen. Es scheint daher wünschenswert, daß seine Richtigkeit an einem nicht zu einfachen Beispiel geprüft wird. Als solches bietet sich das Wasserstoffproblem dar und soll im folgenden durchgerechnet werden.

Als Matrix wählen wir die zu $r$, dem Radiusvektor, zugeordnete. Sei $k$ die azimutale, $n_r = s$ die radiale, $m$ die magnetische Quantenzahl, so ist die erwähnte Matrix $r(s, s', k)\,\delta_{kk'}\,\delta_{mm'}$, wo

$$r(s, s', k) = \frac{1}{c(s, k)\,c(s', k)} \int_0^\infty r^3 \chi(s, k)\,\chi(s', k)\,dr. \qquad (1)$$

Die Normierungsfaktoren werden gegeben durch

$$[c(s, k)]^2 = \int_0^\infty r^2 [\chi(s, k)]^2\,dr, \qquad (2)$$

und die Eigenfunktion $\chi$ befriedigt bekanntlich die Differentialgleichung

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2 \frac{d\chi}{dr}\right) - \left(\alpha^2 + \frac{2(s+k)\alpha}{r} + \frac{k(k-1)}{r^2}\right)\chi = 0, \qquad (3)$$

* Phys. ZS. **28**, 170, 1927.

** Proc. Nat. Acad. Amer. **12**, 684, 1926.





wo dem $\alpha$ der Wert

$$\alpha = -\frac{4\pi^2 \mu e^2}{h^2 (s+k)} = -\frac{a}{(s+k)} \tag{4}$$

zu geben ist. Zwischen $\alpha$ und dem Energieeigenwert $E$ besteht auch die Beziehung

$$\alpha^2 = -\frac{8\pi^2 \mu E}{h^2}. \tag{5}$$

Es ist aber zweckmäßig, die Gleichung (4) nicht zu frühzeitig in Rechnung zu ziehen, sondern erst eine allgemeinere Funktion zu studieren, die durch (3) mit willkürlichem $\alpha < 0$ definiert sein soll*. Diese Funktionen hängen nämlich durch Rekursionsformeln zusammen und bilden demnach eine Gruppe. Die Eigenfunktionen sind eine Teilmenge dieser Gruppe, aber diese Menge ist keine geschlossene Einheit und man überschreitet beim Rechnen leicht ihre Grenzen.

Die Darstellung der Funktionen $\chi$ ist gegeben durch

$$\chi(s, k, 2\alpha r) = (2\alpha r)^{k-1} e^{\alpha r} v(s, k, 2\alpha r), \tag{6}$$

wo

$$\begin{aligned} v(s, k, x) &= \frac{1}{2\pi i}\int_L e^{zx}(1+z)^{2k+s-1} z^{-s-1}\, dz \\ &= \frac{(2k+s-1)!}{s!(2k-1)!}\left\{1 + \frac{s}{1.2k}x + \frac{s(s-1)}{1.2.2k(2k+1)}x^2 + \cdots\right\}. \end{aligned} \tag{7}$$

Als Integrationsweg $L$ dient irgend eine geschlossene Kurve, die den Punkt $z = 0$ im Innern enthält.

Die Funktion $v(s, k, x)$ läßt sich bekanntlich als Ableitung eines Laguerreschen Polynoms auffassen und ist bis auf einen Faktor, das sogenannte Soninesche Polynom**, was nicht so allgemein bekannt zu sein scheint:

$$v(s, k, x) = (-1)^s (2k+s-1)!\; T^s_{2k-1}(-x). \tag{8}$$

Aus der Integraldarstellung (7) oder aus den Gegenbauerschen Differenzgleichungen, die von $T^s_p$ befriedigt werden, lassen sich leicht folgende Rekursionen ableiten:

$$x\chi(s, k-1, x) = \chi(s, k, x) - 2\chi(s-1, k, x) + \chi(s-2, k, x), \tag{9}$$

$$\begin{aligned} x\chi(s, k, x) = {} & (s+1)\chi(s+1, k, x) \\ & - 2(k+s)\chi(s, k, x) + (2k+s-1)\chi(s-1, k, x), \end{aligned} \tag{10}$$

$$\begin{aligned} x\frac{d\chi(s, k, x)}{dx} = \frac{1}{2}\Big\{ & (s+1)\chi(s+1, k, x) - 2\chi(s, k, x) \\ & - (2k+s-1)\chi(s-1, k, x)\Big\}. \end{aligned} \tag{11}$$

* P. S. Epstein, Proc. Nat. Acad. Amer. **12**, 629, 1926.

** N. Sonine, Math. Ann. **16**, 41, 1880; siehe auch H. Bateman, Electrical and Optical Wavemotion, S. 102.

Die Differentialgleichung (3) ist vom Sturm-Liouvilleschen Typus und liefert daher die Integralformel ($\alpha < 0$!)

$$[\alpha^2 - \alpha'^2] \int_0^\infty r^2 \chi(s,\ k,\ 2\alpha r)\, \chi(s',\ k,\ 2\alpha' r)\, dr$$

$$= -2[(s+k)\alpha - (s'+k)\alpha'] \int_0^\infty r \chi(s,\ k,\ 2\alpha r)\, \chi(s',\ k,\ 2\alpha' r)\, dr. \qquad (12)$$

Setzt man in diese Formel die Werte von $\alpha$ und $\alpha'$ aus (4) ein, so liefert sie die bekannte Orthogonalitätsbedingung der Eigenfunktionen als Spezialfall.

Aus den Relationen (10), (11), (12) kann man eine Darstellung des rechtsstehenden Integrals als einfache endliche Summe gewinnen*. Sei nämlich

$$u = \frac{\alpha - \alpha'}{\alpha + \alpha'} \qquad (13)$$

und $F(a,\ b,\ c,\ x)$ die hypergeometrische Reihe, so ist

$$R(s,\ s',\ k,\ \alpha,\ \alpha') = \int_0^\infty r \chi(s,\ k,\ 2\alpha r)\, \chi(s',\ k,\ 2\alpha' r)\, dr$$

$$= \frac{(-1)^s}{4\alpha\alpha'} (1-u^2)^k u^{s+s'} \frac{(2k+s+s'-1)!}{s!\ s'!}$$

$$F\left(-s,\ -s',\ -2k-s-s'+1,\ \frac{1}{u^2}\right). \qquad (14)$$

Diese Darstellung gilt für jedes $s$, $s'$ und $u$, insbesondere für den wichtigen Fall $s = s'$, $u = 0$. Dennoch ist ihre Auswertung in diesem Falle etwas umständlicher als die der folgenden Darstellung, die nur für $s' \geqq s$ gültig ist und leicht durch Umkehrung der Reihenfolge der Summation in der endlichen hypergeometrischen Reihe gewonnen wird:

$$R(s,\ s',\ k,\ \alpha,\ \alpha')$$

$$= \frac{1}{4\alpha\alpha'} (1-u^2)^k u^{s'-s} \frac{(2k+s'-1)!}{s!\ (s'-s)!} F(-s,\ 2k+s',\ s'-s+1,\ u^2). \qquad (15)$$

Die Beschränkung ist allerdings keine wesentliche, da $s'$ immer als die größte der zwei radialen Quantenzahlen gewählt werden kann und im folgenden auch so gewählt werden soll.

Mit diesem Formelmaterial gehen wir an die Auswertung der Integrale (1) und (2). Im letzteren Falle versagt die Formel (12), da beiderseits die eckigen Klammern verschwinden. Dennoch läßt sich das Integral $[c(s,\ k)]^2$ mittels (10) als Summe von drei $R$-Integralen (14) darstellen,

* Epstein, l. c. Die gewöhnliche Darstellung ist eine Doppelsumme.

deren zwei wegen $u = 0$ verschwinden, während die hypergeometrische Reihe im dritten sich auf das konstante Glied reduziert:

$$[c(s, k)]^2 = -\frac{1}{4\alpha^3}(k+s)\frac{(2k+s-1)!}{s!}, \tag{2a}$$

ein Resultat, das allerdings nicht neu ist.

Das Integral in (1) formen wir auch um mittels (10):

$$S = \int_0^\infty r^3 \chi(s, k, 2\alpha r)\chi(s', k', 2\alpha' r)\,dr$$

$$= \frac{1}{2\alpha}\int_0^\infty r^2 \Big\{(s+1)\chi(s+1, k, 2\alpha r) - 2(k+s)\chi(s, k, 2\alpha r)$$

$$+ (2k+s-1)\chi(s-1, k, 2\alpha r)\Big\}\chi(s', k, 2\alpha' r)\,dr. \tag{16}$$

Verwenden wir jetzt (12) mit $\alpha = -a/(s+k)$, $\alpha' = -a/(s'+k)$, so erhalten wir

$$S = \frac{-1}{\alpha^2 - \alpha'^2}\Big[(s+1)R(s+1, s', k, \alpha, \alpha')$$

$$-(2k+s-1)R(s-1, s', k, \alpha, \alpha')\Big]. \tag{16a}$$

Hierbei muß $\alpha \neq \alpha'$ sein, also $s \neq s'$. Das mittlere Glied verschwindet wegen der Orthogonalität der Eigenfunktionen.

Wir suchen den Ausdruck, in den $S$ übergeht, wenn die Quantenzahlen sehr groß, $h$ dagegen sehr klein wird. Diesen Grenzübergang formulieren wir folgendermaßen: Es soll sein

$$\left.\begin{array}{l} s \to \infty,\ s' \to \infty, \text{ aber } s' - s = \tau \ (\tau = 1, 2, 3 \ldots), \\ k \to \infty, \text{ aber } \dfrac{k}{s+k} \to \dfrac{k}{s'+k} \to \varkappa = \sqrt{1-\varepsilon^2}, \\ h \to 0, \text{ aber } h(s+k) \to I_1 \neq \infty. \end{array}\right\} \tag{17}$$

Wir erwarten dabei, daß $\varepsilon$ und $I_1$ eventuell als Exzentrizität bzw. Wirkungsvariable der klassischen Keplerellipse erscheinen werden.

Um den Grenzwert von $S$ zu berechnen, müssen wir nach (16a)

$$\lim R(s+p, s+\tau, k, \alpha, \alpha'), \quad p = \pm 1 \ (\text{also } s + \tau \geqq s + p)$$

finden; daher ist unsere Hauptaufgabe nach (15) die Berechnung von

$$\lim F\left(-s-p,\ 2k+s+\tau,\ \tau-p+1,\ \frac{\tau^2}{[2(k+s)+\tau]^2}\right)$$

$$= \lim\Big\{1 - \frac{(s+p)(2k+s+\tau)}{1\,.\,(\tau-p+1)}\left[\frac{\tau}{2(k+s)+\tau}\right]^2$$

$$+ \frac{(s+p)(s+p-1)(2k+s+\tau)(2k+s+\tau+1)}{1\,.\,2\,.\,(\tau-p+1)(\tau-p+2)}\left[\frac{\tau}{2(k+s)+\tau}\right]^4 - \cdots$$

Es ist ersichtlich, daß $\tau$, $p$, 1, 2, 3... gegen $k$ und $s$ zu vernachlässigen sind, also geht über

$$\frac{s+p-\nu}{2(k+s)+\tau} \to \frac{1-\varkappa}{2}, \quad \frac{2k+s+\tau+\nu}{2(k+s)+\tau} \to \frac{1+\varkappa}{2}, \quad \nu = 0, 1, 2\ldots,$$

und die hypergeometrische Funktion strebt gegen die unendliche Reihe

$$1 - \frac{(1-\varkappa)(1+\varkappa)}{1.(\tau-p+1)}\left(\frac{\tau}{2}\right)^2 + \frac{(1-\varkappa)^2(1+\varkappa)^2}{1.2(\tau-p+1)(\tau-p+2)}\left(\frac{\tau}{2}\right)^4 - \cdots,$$

die nach der Definition der Besselschen Funktionen mit

$$\frac{(\tau-p)!}{\left(\frac{\varepsilon\tau}{2}\right)^{\tau-p}} J_{\tau-p}(\varepsilon\tau)$$

übereinstimmt *.

Indem wir diesen Grenzwert für die hypergeometrische Funktion in (15) einsetzen und bemerken, daß $(1-u^2)^k \to 1$, ergibt sich

$$R(s+p, s+\tau, k, \alpha, \alpha') \to \frac{1}{4\alpha\alpha'} \frac{1}{(s+k)^{\tau-p}} \frac{(2k+s+\tau-1)!}{(s+p)!} \frac{1}{\varepsilon^{\tau-p}} J_{\tau-p}(\varepsilon\tau).$$

Ferner ist

$$\lim \frac{(2k+s+\tau-1)!}{(s+k)\tau-p} = \lim(2k+s+p-1)! \prod_{\nu=1}^{\tau-p} \frac{2k+s+p-1+\nu}{s+k}$$
$$\to (1+\varkappa)^{\tau-p}(2k+s+p-1)!$$

Wird dieser Wert für $R$ in (16) eingesetzt, so wird

$$S \to \frac{1}{4\alpha\alpha'} \frac{1}{(\alpha^2-\alpha'^2)} \left\{\left(\frac{1+\varkappa}{\varepsilon}\right)^{\tau-1} \frac{(2k+s)!}{s!} J_{\tau-1}(\varepsilon\tau) - \left(\frac{1+\varkappa}{\varepsilon}\right)^{\tau+1} \frac{(2k+s-1)!}{(s-1)!} J_{\tau+1}(\varepsilon\tau)\right\}. \tag{16a}$$

Dieser Wert wächst ersichtlich über alle Grenzen; das Unendlichwerden von $r(s, s+\tau, k)$ wird aber durch die Faktoren $1/c$ in (1) verhindert: aus (2a) folgt

$$[c(s+\tau, k)]^2 = -\frac{1}{4\alpha'^3}(s+\tau+k)\frac{(2k+s-1)!}{s!} \prod_{\nu=1}^{\tau} \frac{2k+s-1+\nu}{s+\nu}$$
$$\to -\frac{1}{4\alpha'^3}(s+\tau+k)\left(\frac{1+\varkappa}{1-\varkappa}\right)^\tau \frac{(2k+s-1)!}{s!},$$

also wird

$$\lim c(s,k)\,c(s+\tau,k) \to \frac{1}{4\alpha\alpha'}\left(\frac{1+\varkappa}{\varepsilon}\right)^\tau \sqrt{\frac{(s+k)(s+k+\tau)}{\alpha\alpha'}} \cdot \frac{(2k+s-1)}{s!}. \tag{17a}$$

* Wegen dieses Grenzübergangs vergleiche G. N. Watson, Theory of Bessel's Functions, S. 154, § 5, 7. Cambridge 1922.

Wenn (16a) und (17a) zusammengefaßt werden, ergibt sich

$$r(s, s+\tau, k) \rightarrow \frac{\sqrt{\alpha\alpha'}}{\alpha^2 - \alpha'^2}\, \varepsilon\, \{J_{\tau+1}(\varepsilon\tau) - J_{\tau-1}(\varepsilon\tau)\}$$

$$\rightarrow \frac{I_1^2}{8\pi^2\mu e^2}\, \frac{\varepsilon}{\tau}\, \{J_{\tau+1}(\varepsilon\tau) - J_{\tau-1}(\varepsilon\tau)\}. \qquad (18)$$

Die Fourierentwicklung des Radiusvektors bei der Keplerbewegung ist* aber gerade

$$r = \frac{I_1^2}{4\pi^2\mu e^2}\left\{1 + \frac{\varepsilon^2}{2} + \sum_{\tau=1}^{\infty} \frac{\varepsilon}{\tau}\,[J_{\tau+1}(\varepsilon\tau) - J_{\tau-1}(\varepsilon\tau)]\cos\omega_1\tau\right\}.$$

Da $r(s, s+\tau, k)$ gegen den Koeffizienten von $e^{i\omega_1\tau}$ strebt, ist unser Satz im allgemeinen verifiziert. Es ist nur noch der Fall $\tau = 0$ zu erledigen. Die Gleichung (16) mit $\alpha = \alpha'$, $s = s'$ steht uns noch zur Verfügung, aber (12) versagt. Ähnlich wie bei dem Integral $[c(sk)]^2$ kommen wir hier mit (10) zum Ziel. Es ist nämlich mit $p = \pm 1$ oder 0

$$\int_0^\infty r^2 \chi(s+p, k, 2\alpha r)\,\chi(s, k, 2\alpha r)\,dr$$

$$= \frac{1}{2\alpha}\Big\{(s+p+1)\,R(s+p+1, s, k, \alpha, \alpha) - 2(k+s+p)\,R(s+p, s, k, \alpha, \alpha)$$

$$+ (2k+s+p-1)\,R(s+p-1, s, k, \alpha, \alpha)\Big\}. \qquad (19)$$

Nun ersieht man aus (15), daß nur eines dieser drei Glieder von Null verschieden sein kann, da $R(s, s', k, \alpha, \alpha) = 0$, wenn nicht $s = s'$. Aus (16) folgt dann:

$$\int_0^\infty r^3 [\chi(s, k, 2\alpha r)]^2\,dr = \frac{1}{4\alpha^2}\Big[(s+1)(2k+s) + 4(k+s)^2$$

$$+ (2k+s-1)\,s\Big]\,R(s, s, k, \alpha, \alpha). \qquad (20)$$

Also ist

$$r(s, s, k) = \frac{1}{4|\alpha|}\,\frac{(s+1)(2k+s) + 4(k+s)^2 + (2k+s-1)\,s}{(s+k)} \rightarrow \frac{I_1^2}{4\pi^2\mu e^2}\left(1 + \frac{\varepsilon^2}{2}\right). \qquad (21)$$

Also strebt auch das diagonale Glied der Matrix gegen das konstante Glied der Fourierentwicklung. Auch der Umstand, daß $w_2$ und $w_3$ nicht in der Fourierreihe auftreten, spiegelt sich in den Faktoren $\delta_{kk'}$ und $\delta_{mm'}$ im vollständigen Ausdruck für die Matrix (siehe oben) wieder. Die Aus-

* Vgl. M. Born, Vorlesungen über Atommechanik, S. 169. Berlin 1925.

sagen des Korrespondenzprinzips bewähren sich also in allen Einzelheiten.

Nun wäre es möglich, auch den Grenzwert der Matrizen auszurechnen, die den kartesischen Koordinaten zugeordnet sind. Hier sind aber die Verhältnisse noch verwickelter als im vorhergehenden, also begnügen wir uns hier, das Korrespondenzprinzip an diesem einen Beispiel geprüft zu haben.

Herrn Professor Sommerfeld danke ich für mannigfache Förderungen während des Aufenthalts in München, desgleichen der John Simon Guggenheim Foundation für die Gewährung einer Fellowship.

Wenn (16a) und (17a) zusammengefaßt werden, ergibt sich

$$r(s, s+\tau, k) \rightarrow \frac{\sqrt{\alpha\alpha'}}{\alpha^2 - \alpha'^2}\,\varepsilon\,\{J_{\tau+1}(\varepsilon\tau) - J_{\tau-1}(\varepsilon\tau)\}$$

$$\rightarrow \frac{I_1^2}{8\pi^2\mu e^2}\,\frac{\varepsilon}{\tau}\,\{J_{\tau+1}(\varepsilon\tau) - J_{\tau-1}(\varepsilon\tau)\}. \tag{18}$$

Die Fourierentwicklung des Radiusvektors bei der Keplerbewegung ist* aber gerade

$$r = \frac{I_1^2}{4\pi^2\mu e^2}\left\{1 + \frac{\varepsilon^2}{2} + \sum_{\tau=1}^{\infty}\frac{\varepsilon}{\tau}\,[J_{\tau+1}(\varepsilon\tau) - J_{\tau-1}(\varepsilon\tau)]\cos\omega_1\tau\right\}.$$

Da $r(s, s+\tau, k)$ gegen den Koeffizienten von $e^{i\,\omega_1\tau}$ strebt, ist unser Satz im allgemeinen verifiziert. Es ist nur noch der Fall $\tau = 0$ zu erledigen. Die Gleichung (16) mit $\alpha = \alpha'$, $s = s'$ steht uns noch zur Verfügung, aber (12) versagt. Ähnlich wie bei dem Integral $[c(s\,k)]^2$ kommen wir hier mit (10) zum Ziel. Es ist nämlich mit $p = \pm 1$ oder 0

$$\int_0^{\infty} r^2\chi(s+p, k, 2\alpha r)\,\chi(s, k, 2\alpha r)\,dr$$

$$= \frac{1}{2\alpha}\Big\{(s+p+1)\,R(s+p+1, s, k, \alpha, \alpha) - 2(k+s+p)\,R(s+p, s, k, \alpha, \alpha)$$

$$+ (2k+s+p-1)\,R(s+p-1, s, k, \alpha, \alpha)\Big\}. \tag{19}$$

Nun ersieht man aus (15), daß nur eines dieser drei Glieder von Null verschieden sein kann, da $R(s, s', k, \alpha, \alpha) = 0$, wenn nicht $s = s'$. Aus (16) folgt dann:

$$\int_0^{\infty} r^3[\chi(s, k, 2\alpha r)]^2\,dr = \frac{1}{4\alpha^2}\Big[(s+1)(2k+s) + 4(k+s)^2$$

$$+ (2k+s-1)s\Big]\,R(s, s, k, \alpha, \alpha). \tag{20}$$

Also ist

$$r(s, s, k) = \frac{1}{4|\alpha|}\,\frac{(s+1)(2k+s) + 4(k+s)^2 + (2k+s-1)s}{(s+k)} \rightarrow \frac{I_1^2}{4\pi^2\mu e^2}\left(1 + \frac{\varepsilon^2}{2}\right). \tag{21}$$

Also strebt auch das diagonale Glied der Matrix gegen das konstante Glied der Fourierentwicklung. Auch der Umstand, daß $w_2$ und $w_3$ nicht in der Fourierreihe auftreten, spiegelt sich in den Faktoren $\delta_{kk'}$ und $\delta_{mm'}$ im vollständigen Ausdruck für die Matrix (siehe oben) wieder. Die Aus-

* Vgl. M. Born, Vorlesungen über Atommechanik, S. 169. Berlin 1925.

sagen des Korrespondenzprinzips bewähren sich also in allen Einzelheiten.

Nun wäre es möglich, auch den Grenzwert der Matrizen auszurechnen, die den kartesischen Koordinaten zugeordnet sind. Hier sind aber die Verhältnisse noch verwickelter als im vorhergehenden, also begnügen wir uns hier, das Korrespondenzprinzip an diesem einen Beispiel geprüft zu haben.

Herrn Professor Sommerfeld danke ich für mannigfache Förderungen während des Aufenthalts in München, desgleichen der John Simon Guggenheim Foundation für die Gewährung einer Fellowship.

---

# Galvanische Leitfähigkeit und Halleffekt dünner Platinschichten.

Von Alfred Riede in Karlsruhe.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 19. März 1928.)

Herstellung der Schichten durch Kathodenzerstäubung in strömendem Wasserstoff. Leitfähigkeit und Halleffekt in Abhängigkeit von der Dicke.

Vor einigen Jahren habe ich Messungen der elektrischen Leitfähigkeit und des Halleffektes an dünnen Nickelschichten veröffentlicht *. Diese Messungen ergaben für Schichtdicken, die kleiner als 10 m$\mu$ waren, eine auffallend geringe Hallspannung. Die elektrische Leitfähigkeit dieser dünnsten Schichten zeigte aber auch Abweichungen vom normalen Verhalten. Es blieb daher zweifelhaft, ob dem Ergebnis eine allgemeinere Bedeutung zukam. Spätere Versuche, die Herstellungs- und Meßverfahren zu verfeinern, blieben bei Nickel ohne wesentlichen Erfolg.

Inzwischen sind in Nordamerika eine Reihe von Untersuchungen über die elektrischen und magnetischen Eigenschaften dünner Metallschichten angestellt worden, die in mancher Richtung Klärung der Erscheinungen gebracht, hinsichtlich der Abhängigkeit der Hallspannung von der Dicke aber noch zu keinem endgültigen Ergebnis geführt haben. In Übereinstimmung mit Steinbergs ** Messungen an Silber-, Kupfer- und Eisenschichten, die durch Verdampfen im Hochvakuum hergestellt waren, fand Mackeown *** an Goldschichten, die er durch Kathodenzerstäubung gewonnen hatte, eine von der Dicke unabhängige Hallkonstante. Diese Hallkonstante $R$ ist definiert durch die Gleichung

$$e = R \mathfrak{H} \frac{i}{d}, \tag{1}$$

wo $e$ die Hallspannung, $\mathfrak{H}$ die magnetische Feldstärke, $i$ den Primärstrom und $d$ die Dicke der Schicht bedeuten. Dabei ist vorausgesetzt, daß die Hallspannung am Rande der Platte abgenommen wird. Mackeowns Messungen reichen aber nur bis zu einer Dicke von 10 m$\mu$ hinab, d. h. nur bis zum Beginn des Bereiches, in welchem bei den Nickelschichten wesentliche Abweichungen auftraten. Peacock **** nahm bei der Unter-

* A. Riede, ZS. f. Phys. **28**, 177 ff., 1924.
** J. C. Steinberg, Phys. Rev. (2) **21**, 22 ff., 1923.
*** S. S. Mackeown, ebenda (2) **23**, 85 ff., 1924.
**** H. B. Peacock, ebenda (2) **27**, 474 ff., 1926.



suchung seiner durch Verdampfen im Hochvakuum gewonnenen Schichten von Eisen, Kobalt, Nickel, Palladium und Platin die Unabhängigkeit der Hallkonstanten von der Dicke als erwiesen an und teilte daher nur Mittelwerte und die mittleren Abweichungen mit. Für Platin fand er: Dicke 6 bis 36 $m\mu$; spezifischer Widerstand $1{,}4 \cdot 10^{-4}$ Ohm cm; Hallkonstante $-1{,}3 \cdot 10^{-4}$ el. magn. E. mit einer mittleren Abweichung von $0{,}3 \cdot 10^{-4}$ *.

Gewisse Ergebnisse aus den letzten Jahren legen aber die Vermutung nahe, daß im Einklang mit meinen Messungen an Nickel der Halleffekt mit abnehmender Schichtdicke kleiner wird. Nach Beobachtungen von Becker, Curtiss, Richtmyer, Ingersoll und De Vinney** zeigten dünne Schichten von Wismut und Nickel bei geeigneter Herstellung zunächst in einem Magnetfeld keine Erhöhung ihres elektrischen Widerstandes, bzw. keine Drehung der Polarisatonsebene des Lichtes. Diese Erscheinungen traten erst auf, nachdem die Schichten kurze Zeit auf einige Hundert Grad erwärmt worden waren. Die Kristallstruktur prägte sich im Röntgeninterferenzbilde vor dem Erwärmen kaum, danach aber sehr deutlich aus. Es liegt nahe, diese Beobachtungen so zu deuten, daß sich der Einfluß eines Magnetfeldes erst dann geltend macht, wenn sich die Kristallstruktur durch die Erwärmung hinreichend ausgebildet hat***. Übrigens lassen bereits die bekannten Eigenschaften der Metalle in der gewöhnlichen Form die Kristallstruktur als eine wesentliche Voraussetzung für die magnetischen Erscheinungen vermuten. Danach sollte man in sehr dünnen Schichten eine Abnahme des Halleffekts erwarten, da hier der Raum bzw. der Stoff zur Ausbildung größerer Kristalleinheiten fehlt.

Für eine erfolgreiche Untersuchung war es vor allem nötig, sehr gleichmäßige Schichten zu gewinnen. Zur Prüfung der Gleichmäßigkeit ist der spezifische elektrische Widerstand geeignet. Ergibt sich dieser

* Die Angabe von T. F. Hargitt (Phys. Rev. (2) **28**, 1034ff., 1926), daß die Hallkonstante der Dicke proportional sei, beruht auf einer abweichenden Definition jener Größe.

** J. A. Becker und L. F. Curtiss, Phys. Rev. (2) **15**, 457ff., 1920; F. K. Richtmyer und L. F. Curtiss, ebenda (2) **15**, 465ff., 1920; L. R. Ingersoll und S. S. De Vinney, ebenda (2) **26**, 86ff., 1925.

*** Beobachtungen von J. D. Hanawalt und L. R. Ingersoll (Nature **119**, 234—235, 1927) zeigen freilich, daß diese Auffassung dem wirklichen Vorgang höchstens nach einer Seite hin gerecht wird. Eine verbesserte Beobachtungsmethode ließ auch vor dem Erwärmen die Kristallstruktur erkennen. Die Gitterkonstante war aber bei jedem der untersuchten Metalle (Eisen, Kobalt, Nickel) um einen bestimmten Betrag größer als bei dem Metall in gewöhnlicher Form.

als unabhängig von der Dicke, so darf man annehmen, daß sich die Schichten über ihren ganzen Querschnitt gleich verhalten, daß also die der Unterlage anhaftenden oder an Luft grenzenden Teile die gleichen Eigenschaften wie das Mittelstück der Schicht zeigen. Eine dünne Schicht besteht dann aus dem gleichen Stoffe wie eine dicke.

Mit Rücksicht auf die Erfahrungen von Steinberg*, dessen im Hochvakuum durch Verdampfen hergestellte Schichten sehr große Abweichungen voneinander und vom Muttermetall aufwiesen**, habe ich es wieder mit Kathodenzerstäubung versucht. Es kann zwar keinem Zweifel unterliegen, daß auf diesem Wege gewonnene Schichten in ihren Eigenschaften wesentlich durch einen beträchtlichen Gasgehalt beeinflußt werden, aber für den vorliegenden Zweck kam es vor allem auf Gleichmäßigkeit an.

Die Bestäubungseinrichtung war dieselbe, die ich für die Nickelschichten benutzt hatte, und wurde wieder mit Gleichstrom (Dynamo) betrieben. Als Kathode diente eine Kreisscheibe mit 10 cm Durchmesser aus chemisch reinem Platin (von Heraeus, Hanau). Streifen von gewöhnlichen photographischen Platten bildeten die Unterlage für die Schichten. Die Störungen durch Nebenerscheinungen waren beim Platin geringer als früher beim Nickel, aber auch jetzt bestand die Hauptschwierigkeit der ganzen Untersuchung darin, mechanisch widerstandsfähige und hinsichtlich ihrer elektrischen Eigenschaften gleichmäßige Schichten zu erzeugen. Als günstig erwies sich durchströmender Wasserstoff mit einem Druck von 0,10 bis 0,11 mm Quecksilbersäule, eine Stromstärke von 9 mA und eine Spannung zwischen Kathode und Anode von 1300 Volt. Die so erhaltenen Schichten zeigten vorzüglichen Hochglanz. Jedes Polieren hätte die Glätte der Oberfläche nur vermindert. Die Bestäubungszeit war ein brauchbares Mittel zur Dickenbestimmung bzw. zur Kontrolle der mit der Wage gemessenen Werte. Die auf der Auffangplatte niedergeschlagene Metallmenge betrug etwa $3 \cdot 10^{-6}$ g $cm^{-2}$ $min^{-1}$.

Zur Messung des Widerstandes und der Hallspannung dienten die gleichen Methoden wie früher beim Nickel, nur waren jetzt beim Halleffekt wegen der Kleinheit der auftretenden Spannungen besondere Vorkehrungen gegen störende Thermokräfte erforderlich. Mikrometrisch verschiebbare Silberspitzen nahmen die Hallspannung ab. Das öfters benutzte Verfahren, durch entsprechendes Ritzen und teilweises Ab-

* J. C. Steinberg, Phys. Rev. (2) **21**, 22 ff., 1923.

** Die Eisenschichten hatten fast den hundertfachen spezifischen Widerstand von Eisendrähten.

schaben der Schicht die vier erforderlichen Stromanschlüsse vorzubereiten, scheint mir weniger zuverlässig, weil das Ritzen bei widerstandsfähigen Schichten nicht sicher gelingt und bereits unsichtbar dünne Metallreste merkliche elektrische Leitfähigkeit zeigen können. Beobachtungsfehler dieser Art wirken sich vorzugsweise bei den dünnsten Schichten aus und wären daher bei dieser Untersuchung besonders verhängnisvoll gewesen.

Der Widerstand der Schichten änderte sich innerhalb einiger Tage noch nicht um 0,5 %. Die an verschiedenen Stellen einer Schicht — je 1 cm zu beiden Seiten der Mitte — gemessenen Werte wichen mit einer einzigen Ausnahme weniger als 1 % vom Mittel ab. Die Proportionalität der Hallspannung mit der magnetischen Feldstärke wurde nur an zwei Schichten geprüft. Innerhalb eines Bereiches von 7000 bis 22000 Gauß bestätigte sie sich mit einer größten Abweichung von 2,5 %. Mit Rücksicht auf die höhere Genauigkeit dienten zur Berechnung zur Hallkonstanten stets Messungen mit der höchsten erreichbaren Feldstärke von etwa 22000 Gauß. In jedem Falle wurden mehrere Primärstromstärken angewandt und die Ergebnisse unter Voraussetzung der Proportionalität zwischen Hallspannung und Primärstrom zum Mittel vereinigt. Die größten Abweichungen vom Mittel blieben unter 2 %; nur bei der sehr dünnen und daher schwierig zu messenden Schicht Nr. 10 erreichten sie 3,5 %.

Die Tab. 1 gibt die Ergebnisse von Messungen an Schichten wieder, die in der angeführten Reihenfolge nacheinander hergestellt wurden, nachdem die Bestäubungsvorrichtung einen Dauerzustand erreicht hatte. Es sind keine mißlungenen Schichten ausgelassen. Spalte 2 enthält die Dicke in $10^{-7}$ cm, wie sie sich aus der mit der Wage bestimmten Masse und dem spezifischen Gewicht 21,4 bzw. aus der Bestäubungszeit ergaben. Der Fehler beträgt etwa 1 m$\mu$. Spalte 3 gibt die spezifische Flächenleitfähigkeit in reziproken Ohm, d. h. den Leitwert eines Quadrates, wenn die Stromlinien parallel einer Seite verlaufen*. In Spalte 4 ist der aus den beiden vorhergehenden Spalten berechnete spezifische Widerstand in Ohm cm eingetragen. In Spalte 5 steht der Halleffekt, ausgedrückt durch die Drehung $\alpha_1$ der Potentiallinien des primären Stromes durch ein Magnetfeld von der Stärke eines Gauß*:

$$\alpha_1 = \frac{e}{i\mathfrak{H}} \lambda_f, \tag{2}$$

* Über die günstigste Darstellung der Widerstandsmessungen vgl. ZS. f. Phys. 28, 277 ff., 1924, über die der Halleffektmessungen ebenda S. 212 f.

wo $e$ die am Rande der Platte abgenommene Hallspannung, $i$ den primären Strom, $\mathfrak{H}$ die magnetische Feldstärke und $\lambda_f$ die spezifische Flächenleitfähigkeit bedeuten. Mit der durch Gleichung (1) definierten Hallkonstanten $R$ ist $\alpha_1$ durch die Beziehung verbunden

$$R = \alpha_1 \varrho, \tag{3}$$

wo $\varrho$ den spezifischen Widerstand bedeutet. In dieser Weise sind die in Spalte 6 stehenden Werte berechnet. Aus Gleichung (1) ergeben sich natürlich dieselben Werte. Berichtigungen wegen mangelnder Gleichmäßigkeit wurden nicht angebracht, weil die hier verzeichneten Schichten einen Einfluß fortschreitender Annäherung der Bestäubungseinrichtung an den Dauerzustand nicht mehr erkennen lassen. Bei den zu Beginn dieser Untersuchung hergestellten Schichten war dieser Einfluß aber sehr ausgeprägt. So ergaben zwei in möglichst gleicher Weise — 12 mA, 1100 Volt, Wasserstoffdruck 0,20 mm Quecksilbersäule — hergestellte Schichten mit den Dicken 41,7 m$\mu$ und 41,5 m$\mu$ spezifische Flächenleitfähigkeiten von 0,0259 und 0,0383 Ohm$^{-1}$. Bei den späteren, in der Tabelle angeführten Schichten entsprach einer solchen Dicke eine spezifische Flächenleitfähigkeit von 0,093 Ohm$^{-1}$. Sämtliche Werte gelten für etwa 20° C.

Tabelle 1.

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|---|---|---|---|---|---|
| Nr. | Dicke m$\mu$ | Spezif. Flächenleitfähigkeit Ohm$^{-1}$ | Spezif. Widerstand Ohm cm | $\alpha_1$ Gauß$^{-1}$ | Hallkonstante el. magn. E. |
| 1 | 43,6 | 0,099 5 | 4,38 . 10$^{-5}$ | — | — |
| 2 | 83,0 | 0,190 8 | 4,35 | 4,49 . 10$^{-9}$ | 1,95 . 10$^{-4}$ |
| 3 | 20,6 | 0,044 9 | 4,59 | 3,93 | 1,80 |
| 4 | 59,3 | 0,133 7 | 4,43 | 4,42 | 1,96 |
| 5 | 96,3 | 0,221 6 | 4,35 | 4,55 | 1,98 |
| 6 | 31,8 | 0,071 4 | 4,46 | 4,16 | 1,85 |
| 7 | 10,3 | 0,015 8 | 6,52 | 2,83 | 1,84 |
| 8 | 44,5 | 0,098 2 | 4,53 | 4,22 | 1,91 |
| 9 | 44,6 | 0,095 8 | 4.66 | 4,20 | 1,96 |
| 10 | 4,7 | 0,002 43 | 19,3 | 0,75 | 1,45 |
| 11 | 136 | 0,310 | 4,39 | 4,81 | 2,11 |
| 12 | 2,2 | 0,000 089 | 250 | nicht | meßbar |
| 13 | 43,3 | 0,097 7 | 4,43 | — | — |

Der spezifische Widerstand beträgt nach der Tabelle, abgesehen von den dünnsten Schichten 4,4 . 10$^{-5}$ Ohm cm, während für reinstes Platin in gewöhnlicher Form etwa 1,1 . 10$^{-5}$ gilt. Die Drehung der Potentiallinien erfolgte entgegen dem Sinne des das Magnetfeld erzeugenden positiven Stromes. Der Effekt ist also negativ wie beim Platin in gewöhn-



licher Form. Der Wert der Hallkonstanten ist etwa — 2 . $10^{-4}$ el.-magn. E., während die Angaben für Platinblech zwischen — 1,3 und — 2,4 . $10^{-4}$ schwanken*.

In Fig. 1 ist die spezifische Flächenleitfähigkeit als Funktion der Dicke aufgezeichnet. Die vier Schichten Nr. 1, 8, 9 und 13 mit einer Dicke von etwa 44 m$\mu$ sind dabei zum Mittelwert vereinigt. Die Punkte liegen innerhalb der Beobachtungsfehler auf einer Geraden mit Ausnahme des Punktes der Schicht 11. Diese Schicht erforderte zu ihrer Herstellung aber eine so lange Zeit (90 Minuten), daß es nicht gelang, die Bestäubungsbedingungen vollkommen konstant zu halten. Es fehlte hier also auch die Kontrolle der mit der Wage bestimmten Dicke durch die Bestäubungszeit. Ein Wägefehler von einigen Hundertstel Milligramm, wie er leicht durch einen kleinen Fremdkörper verursacht werden kann, würde bereits zur Erklärung der Abweichung genügen. Wahrscheinlich haben aber die veränderten Herstellungsbedingungen zu einer Schicht mit anderen Eigenschaften geführt, denn die Schicht weicht auch hinsichtlich ihres Halleffekts etwas von den übrigen ab, obwohl die Dicke in diesem Bereich ohne wesentlichen Einfluß ist.

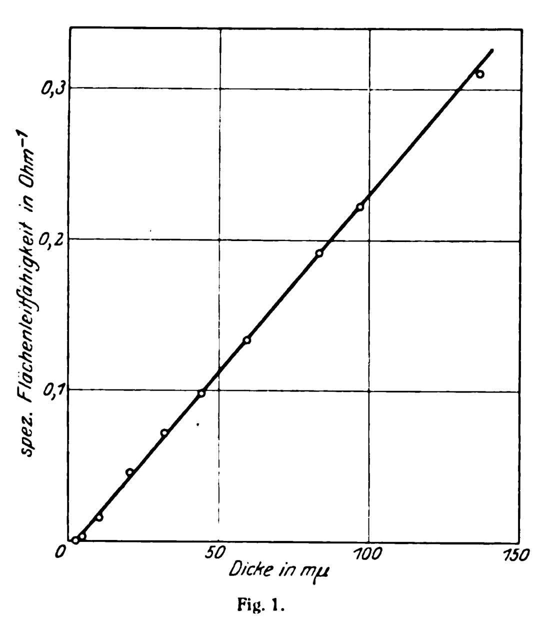



Fig. 1.

Die Gerade der Fig. 1 schneidet die Dickenachse bei einem positiven Werte. Die spezifische Flächenleitfähigkeit ist also nicht proportional der Dicke und der spezifische Widerstand daher nicht konstant, sondern er nimmt für kleine Dicken stark zu (Spalte 4 der Tabelle 1). Es genügt aber eine Verschiebung der Geraden nach kleineren Dicken, d. h.

* Landoldt-Börnstein, Phys. chem. Tabellen. II, S. 1047 und Ergänzungsband S. 671.

das Verkleinern der gemessenen Dicken um 2 bis 3 m$\mu$, um den Schnittpunkt in den Anfang des Koordinatensystem zu bringen und damit jede Besonderheit zu beseitigen. Eine so geringfügige Fälschung der Dickenwerte könnte z. B. dadurch verursacht sein, daß sich ein Teil des Metallbelages in steilwandigen Vertiefungen der Glasunterlage absetzte und so zwar auf die Wage wirkte, aber für die Stromleitung verloren ging, oder dadurch, daß die an der leeren Glasfläche haftende Gashaut weniger wog als diejenige, welche nach dem Bestäuben auf der Metallfläche saß. Auf eine Unterteilung der Schicht in mehrere Lagen mit verschiedenen Eigenschaften deutet kein Anzeichen. Es liegt also keine Veranlassung vor, auf irgend eine Abweichung des Leitwertes von der Proportionalität mit dem Querschnitt und damit auf eine Änderung des spezifischen Widerstandes mit abnehmender Dicke zu schließen. Die Unsicherheiten in den Beobachtungen sind jedenfalls so klein. daß ihnen für die Beurteilung der Messungen des Halleffektes sicher keine Bedeutung zukommt.

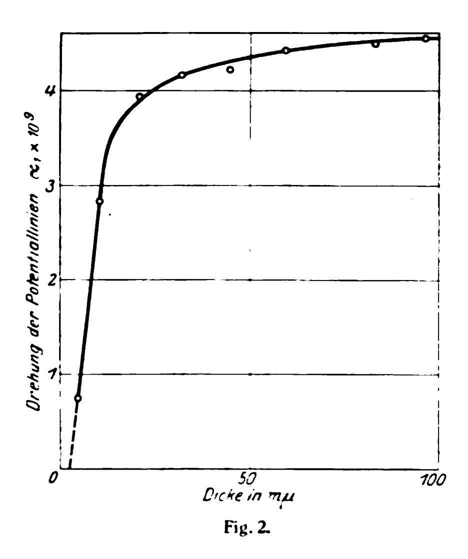


Fig. 2.

In Fig. 2 ist der Halleffekt, ausgedrückt durch den Winkel $\alpha_1$ (Spalte 5 der Tabelle 1), als Funktion der Dicke dargestellt. Die Kurve verläuft bis zu etwa 30 m$\mu$ hinab wesentlich parallel der Abszissenachse, dann biegt sie steil nach unten ab. Sie schneidet die Dickenachse etwa an der gleichen Stelle wie die Gerade der spezifischen Flächenleitfähigkeit. Ein kleiner Fehler in der Dicke bewirkt bei dieser Darstellung nur eine entsprechende Parallelverschiebung der ganzen Kurve, ohne ihre Form zu ändern. Der Abfall ist übrigens bereits bei solchen Dicken, bei denen der Widerstand die Gleichmäßigkeit der Schichten noch einwandfrei beweist, so ausgeprägt, daß an seiner Realität nicht zu zweifeln ist. Der Halleffekt nimmt also in Platinschichten mit abnehmender Dicke stark ab.

Würde man nicht die Drehung der Potentiallinien, sondern die Hallkonstante $R$ als Maß des Effekts benutzen (Gleichung 3 und Spalte 6 der Tabelle 1), so würde die Abnahme der Drehung durch die Zunahme

des spezifischen Widerstandes weitgehend ausgeglichen. Das mag der Grund dafür sein, daß die Erscheinung den amerikanischen Forschern entging. Die Darstellung des Effekts durch die Drehung der Potentiallinien ist die überlegene Methode, weil die Ableitung des Drehwinkels die Kenntnis der Dicke, die bei den dünnsten Schichten naturgemäß mit einer erheblichen Unsicherheit behaftet ist, nicht erfordert.

Bei der Durchführung der Untersuchung wurde ich von der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft durch Überlassung eines Strom- und Spannungsmessers unterstützt. Der Direktor des Instituts, Herr Prof. Dr. Gaede, stellte mir aus seiner Privatsammlung eine Hochspannungsdynamo und eine Luftpumpe zur Verfügung. Für diese Hilfen danke ich auch an dieser Stelle verbindlichst.

## Zusammenfassung.

1. Der Leitwert von Platinschichten, die durch Kathodenzerstäubung in strömendem Wasserstoff auf Glas niedergeschlagen wurden, ist der Dicke proportional mit einer Unsicherheit von höchsten 3 m$\mu$.

2. Der Halleffekt dieser Schichten ist bis zu Dicken von 30 m$\mu$ hinab wesentlich konstant und nimmt dann mit abnehmender Dicke stark ab.

Karlsruhe, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule.



# Über den Mechanismus einiger chemischen Leuchtreaktionen. II.

Von **V. Kondratjew** in Leningrad.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 6. März 1928.)

Es wird gezeigt, daß die Reaktion zwischen $CuCl_2$, $CuBr_2$ und Alkalimetallen bei relativ niedrigen Temperaturen analog der Reaktion $HgCl_2 + Na$ an der festen Oberfläche verläuft. — Die bei diesen Reaktionen emittierten Spektra scheinen mit denen von CuCl und CuBr identisch zu sein. Die Berechnung der Energiebilanz zeigt, daß das Auftreten dieser Spektra sich durch den für die „Oberflächenreaktion" angenommenen Mechanismus erklären läßt. — Es wird die Raumreaktion zwischen Na und $HgCl_2$ eingehender untersucht und der Mechanismus dieser Reaktion auf Grund neuer Tatsachen diskutiert. — Es werden die Bedingungen für den Übergang von Raum- zur Oberflächenreaktion untersucht.

In einer früher* veröffentlichten Arbeit sind von mir Versuche beschrieben, die sich auf die Reaktionen zwischen Alkalimetallen und $HgCl_2$-, $HgBr_2$- und $HgJ_2$-Salzdämpfen beziehen. Auf Grund dieser Untersuchungen ist festgestellt worden, daß die Reaktion $Me + HgX_2$ in zweierlei Weisen vor sich gehen kann. Während bei relativ niedrigen Temperaturen die Reaktion fast ausschließlich an der festen Oberfläche stattfindet, wobei das HgX-Molekül zur Lichtemission angeregt wird, reagieren dagegen bei höheren Temperaturen die betreffenden Moleküle unmittelbar im freien Gasraum miteinander. Diese beiden Reaktionen scheinen voneinander unabhängig zu sein. In der oben zitierten Arbeit ist auch ein Mechanismus der beiden Reaktionen vorgeschlagen worden**.

Der vorliegende Aufsatz enthält sowohl die Fortsetzung der früheren Versuche an Na- und $HgCl_2$ als auch die auf andere Stoffe ($CuCl_2$, $CuBr_2$) ausgedehnten Versuche. In der Reaktion $Na + HgCl_2$ sind unter anderen die Bedingungen für den Übergang von dem Oberflächenleuchten zum Raumleuchten eingehender untersucht worden. Die Versuche mit $CuX_2$ beziehen sich nur auf die Oberflächenreaktionen.

* V. Kondratjew, ZS. f. Phys. **45**, 67, 1927. — Leider ist hier bei der theoretischen Behandlung des Problems ein Fehler gemacht worden [in der zweiten der Gleichungen (1) soll nämlich Minus statt Plus stehen]. Deshalb kann der theoretische Teil der Arbeit und die daraus folgenden Zahlenangaben nicht in Betracht kommen.

** S. weiter.



Das Auftreten des „Oberflächenleuchtens“ in der Reaktion Na (K) + $HgCl_2$ habe ich in der Weise erklärt*, daß an der festen Oberfläche die Reaktion zwischen „festem“ $HgCl_2$-Molekül und gasförmigem Na-Atom** nach dem Schema:

$$[HgCl_2] + (Na) = [NaCl] + (HgCl') \tag{1}$$

verläuft, wobei ein angeregtes HgCl-Molekül entsteht. Infolge der kurzen Lebensdauer der angeregten Zustände muß aber die Anregungsenergie in einer Schicht von 0,01 bis 0,1 mm ausgestrahlt werden: dieses Leuchten wird deswegen als ein scheinbares Oberflächenleuchten beobachtet. Wegen Mangel an Energie ist die entsprechende Reaktion im Gasraum energetisch nicht möglich. Hingegen wird bei der Oberflächenreaktion die zur Anregung notwendige Energie von der Kondensationsenergie des NaCl-Moleküls geliefert***.

Da eine solche „Oberflächenanregung“ von einer allgemeinen Bedeutung sein kann, so schien es mir wünschenswert, die im Falle der $HgCl_2$-Na-Reaktion aufgefundenen Tatsachen an anderen Beispielen zu prüfen. Dazu habe ich die Reaktion zwischen Natrium und Kalium mit $CuCl_2$ und $CuBr_2$ ausgewählt, insbesondere deshalb, daß dank der Arbeit von Ritschl**** die Spektra von CuCl und CuBr sehr gut bekannt sind.

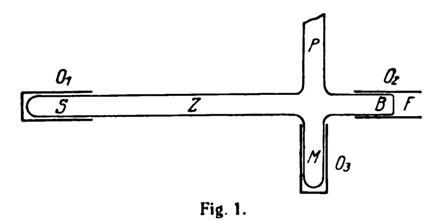


Fig. 1.

Bei diesen Versuchen wurde ein Reaktionsgefäß von dem früher ausgearbeiteten Typus benutzt. Fig. 1 gibt ein solches Gefäß wieder. Den Hauptteil des Gefäßes bildet ein 25 cm langes und 1,5 bis 2 cm weites Glasrohr ($Z$), an welches sich vier Röhren $M$, $S$, $B$ und $P$ anschließen. Im Rohr $M$ befindet sich das Metall, in $S$ das Salz, $B$ ist ein Beobachtunngsrohr. Dieses Rohr ist mit einem durchsichtigen Fenster $F$ versehen. Das Rohr $P$ führt zur Pumpe. Sowohl der Metall- und der Salzbehälter wie auch das Beobachtungsrohr befinden sich in elektrischen Öfen ($O_1$, $O_2$ und $O_3$). Die Dampfdrucke der

* Diese Reaktion scheint der Reduktion des festen $PbCl_2$ durch den atomaren Wasserstoff analog zu sein.

** l. c.

*** Da das dabei entstehende NaCl-Molekül an der mit dem NaCl beschlagenen Glaswand kondensiert, so ist diese Kondensationsenergie der Energie der NaCl-Sublimation gleich.

**** ZS. f. Phys. **42**, 172, 1927.

Reagenzien im Reaktionsraum $Z$ sind durch die Temperatur der Öfen $O_1$ und $O_3$ gegeben. Das Rohr $Z$ ist von außen mit Chromnickeldraht bewickelt. Der durch diesen Draht geschickte Strom bestimmt die Temperatur der Reaktionszone. Bei der Erhitzung des Metalles und des Salzes bis zu einer bestimmten Temperatur besteht in dem Rohr $Z$ eine Reaktionszone, die man aus dem Beschlag der Reaktionsprodukte (Na Cl bzw. K Cl und Cu) erkennt.

Analog der Reaktion von $HgCl_2$ mit Alkalimetallen erscheinen im Falle der Salze $CuCl_2$ und $CuBr_2$ während der Reaktion zwei Arten des Leuchtens (die Temperatur des Salzes betrug in beiden Fällen ungefähr 300° C): ein intensives Oberflächenleuchten und ein schwaches Raumleuchten. Im Spektrum des Raumleuchtens treten fast ausschließlich nur die $D$-Linien des Natriums und das Kaliumdublett 4044/47 auf. Deshalb hat dieses Leuchten ein gelbes Aussehen. Nur bei recht hoher Temperatur der Reaktionszone erscheinen mit merklicher Intensität außer diesen Linien auch grüne Linien (offenbar die Nebenserienlinien von Na und K). Das Spektrum des Raumleuchtens ist im Falle beider Salze dasselbe.

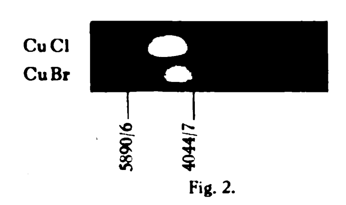


Fig. 2.

Hingegen ist die Farbe des Oberflächenleuchtens in beiden Fällen verschieden. Während dies Leuchten bei der Reaktion $CuCl_2$ + K (Na) bläulichgrün aussieht, ist es im Falle der $CuBr_2$ + K (Na)-Reaktion blau oder blauviolett. Die mit einem kleinen Quarzspektrographen von Zeiss aufgenommenen Platten zeigen, daß wir es hier mit zwei verschiedenen Spektra zu tun haben. Diese Spektra sind in der Fig. 2 reproduziert. Das der Reaktion $CuCl_2$ + K (Na) entsprechende Spektrum erstreckt sich von ~ 5500 bis 3900 Å und fällt fast vollkommen in das Gebiet des von Ritschl untersuchten Cu Cl-Spektrums (5506 bis 3997 Å). Die Identität beider Spektra verstärkt noch die Tatsache, daß das von mir gefundene Spektrum eine deutliche Bandenstruktur aufweist. Wegen zu kleiner Dispersion des Spektrographen, welchen ich zur Verfügung hatte, bin ich jedoch nicht imstande, die einzelnen Banden mit irgendwelcher Genauigkeit auszumessen. Das bei der Reaktion $CuBr_2$ + K (Na) auftretende Spektrum liegt im Gebiet ~ 5000 bis 3800 Å. Die langwellige Grenze dieses Spektrums kommt der des von Ritschl untersuchten Cu Br-Spektrums sehr nahe (5048 Å). Die andere Grenze liegt dagegen, wie im oben diskutierten Falle, etwas weiter im Ultraviolett als die des untersuchten Cu Br-Spektrums (3934 Å).

Dies läßt sich auf verschiedene Weisen erklären. Am wahrscheinlichsten mag die Annahme sein, daß bei der chemischen Anregung diejenigen (höheren) Schwingungsniveaus angeregt werden, die bei der Lichteinwirkung (die Angaben von Ritschl beziehen sich auf die Absorptionsspektra der betreffenden Moleküle) nicht zustande kommen. Das dem blauvioletten Oberflächenleuchten entsprechende Spektrum zeigt auch eine Bandenstruktur.

Das Gesagte gibt Veranlassung, die beim Oberflächenleuchten auftretenden Spektra mit denjenigen von $CuCl$ und $CuBr$ zu identifizieren. Die Anregungsart und das Verhalten dieses Leuchtens spricht sehr stark dafür, daß es mit demselben Reaktionsmechanismus wie das $HgCl'$-Leuchten verbunden ist. Wir wollen zeigen, daß unter der Annahme des Mechanismus (1) das Auftreten des bei der Oberflächenreaktion beobachteten Spektrums auch energetisch möglich ist. Diese Frage wird durch die Berechnung der Wärmetönung der Reaktion

$$[CuX_2] + (K) = [KX] + CuX'$$

beantwortet.

Die Thermochemie liefert nun*

$$[Cu] + (Cl_2) = [CuCl_2] + 51{,}5\ \text{kcal}$$

und

$$[Cu] + \{Br_2\} = [CuBr_2] + 32{,}5\ \text{kcal.}$$

Nehmen wir für die Sublimationswärme des $CuCl_2$- und $CuBr_2$-Moleküls, die nicht bekannt ist, 20 kcal**, so können wir die Wärmetönung der Reaktion $Cu + 2X = CuX_2$ berechnen. Für das $CuCl_2$-Molekül ergibt sich

$$\left.\begin{array}{rcl} [Cu] + (Cl_2) &=& [CuCl_2] + 51{,}5 \\ (Cu) &=& [Cu] \quad + 70{,}5 \\ 2\,(Cl) &=& (Cl_2) \quad + 57 \\ [CuCl_2] &=& (CuCl_2) - 20 \\ \hline (Cu) + 2\,(Cl) &=& (CuCl_2) + 159\ \text{kcal,} \end{array}\right\} \qquad (2)$$

also rund 160 kcal. Eine analoge Berechnung gibt für das $CuBr_2$ die Zahl 133 kcal:

$$(Cu) + 2\,(Br) = (CuBr_2) + 133\ \text{kcal.} \qquad (3)$$

Ausgehend von den aus der Thermochemie bekannten Wärmetönungen der Reaktion $2\,[Cu] + (X_2) = [Cu_2X_2]$*** können wir weiter die Wärme-

* Landolt-Börnstein, Band II.

** Die Sublimationswärmen der Quecksilberhalogenide sind: 14,8 ($HgCl_2$), 14 ($HgBr_2$) und 15 ($HgJ_2$) kcal.

*** Landolt-Börnstein, Band II.

tönung der Reaktion $2\,Cu + 2\,X = Cu_2X_2$ berechnen, indem wir an nehmen, daß die Sublimationswärme der $Cu_2X_2$-Moleküle nicht stark von dem entsprechenden Werte für das $CuX_2$-Molekül abweicht. Dadurch erhalten wir:

$$2\,(Cu) + 2\,(Cl) = (Cu_2Cl_2) + 244\,\text{kcal} \tag{4}$$

$$2\,(Cu) + 2\,(Br) = (Cu_2Br_2) + 220\,\text{kcal}. \tag{5}$$

Auf Grund dieser Zahlen berechnen sich die oberen Grenzen für die Bindungsenergie CuX zu 120 (CuCl) und 110 (CuBr) kcal:

$$(Cu) + (Cl) = \tfrac{1}{2}(Cu_2Cl_2) + 122$$

$$\tfrac{1}{2}(Cu_2Cl_2) = (CuCl) - \frac{q}{2}$$

$$(Cu) + (Cl) = (CuCl) + 122 - \frac{q}{2}\,\text{kcal},$$

$$(Cu) + (Br) = \tfrac{1}{2}(Cu_2Br_2) + 110$$

$$\tfrac{1}{2}(Cu_2Br_2) = (CuBr) - \frac{q}{2}$$

$$(Cu) + (Br) = (CuBr) + 110 - \frac{q}{2}\,\text{kcal}.$$

Somit erhalten wir für die Wärmetönungen der Reaktion $CuX + X = CuX_2$ die Zahlen:

$$(CuCl) + (Cl) = (CuCl_2) + 37 + \frac{q}{2}\,\text{kcal},$$

$$(CuBr) + (Br) = (CuBr_2) + 23 + \frac{q}{2}\,\text{kcal}.$$

Setzen wir für die Anregungsenergie des CuX-Moleküls die der kurzwelligen Grenze der beobachteten Spektra entsprechende Energie 73 (CuCl) und 75 (CuBr) kcal, so erhalten wir durch die Summation folgender Gleichungen die Wärmetönungen der uns eben interessierenden Vorgänge (1):

$$[CuCl_2] = (CuCl_2) - 20$$

$$(CuCl_2) = (CuCl) + (Cl) - 37 - \frac{q}{2}$$

$$(CuCl) = (CuCl') - 73$$

$$(K) + (Cl) = (KCl) + 108$$

$$(KCl) = [KCl] + 52$$

$$[CuCl_2] + (K) = [KCl] + (CuCl') + 30 - \frac{q}{2}, \tag{6}$$

und für die Reaktion von $Cu Br_2$ mit K:

$$[Cu Br_2] + (K) = [K Br] + (Cu Br') + 42 - \frac{q}{2}. \qquad (7)$$

Die Wärmetönung der Reaktionen (6) und (7) ist also positiv, wenn $q$ nicht größer als 60 bzw. 80 kcal ist. Da es aber kaum zu bezweifeln ist, daß die Energie der Bindung Cu X—Cu X den Wert von 60 bis 80 kcal nicht überschreitet*, so ergibt sich das positive Vorzeichen der Wärmetönung der betreffenden Reaktionen als zweifellos. Somit wird der Verlauf der Oberflächenreaktion nach dem Schema (1) auch im Falle der Kupferhalogenide sehr wahrscheinlich. Diesem Schema gemäß reagiert an der Oberfläche ein „festes" Salzmolekül mit einem gasförmigen Alkaliatom zu festem KX (Na X) und angeregtem gasförmigen Cu X'-Molekül. Bei relativ niedrigen Temperaturen des Reaktionsraumes sind an der Oberfläche mehrere Salzmoleküle vorhanden, deren Anzahl mit der Temperaturerniedrigung anwächst. Dies steht im Einklang mit der Tatsache, daß die Intensität des „Oberflächenleuchtens", also die Ausbeute an angeregten Cu X-Molekülen, mit abnehmender Temperatur der Gefäßwände sehr stark zunimmt, analog dem Verhalten des Hg X-Leuchtens**. Das Ausbleiben des „Oberflächenleuchtens" beim Übergang zu höheren Temperaturen der Reaktionszone steht mit der Verringerung der Adsorptionswahrscheinlichkeit im Zusammenhang.

Es sei noch bemerkt, daß das Nichtauftreten des Cu X-Spektrums im Gasraum durch die negative Wärmetönung, also die Unmöglichkeit der Reaktion

$$(Cu X_2) + (K) = (Cu X') + (K X)$$

zu erklären ist.

Wir wenden uns jetzt zur Reaktion $Na + Hg Cl_2$. Diese Reaktion wurde unter den verschiedenen Bedingungen der Temperatur und des Druckes der Reaktionskomponenten sehr eingehend untersucht, wobei sich ergab, daß das Verhalten der Reaktion in keinem Widerspruch mit dem früher angenommenen Reaktionsmechanismus** steht.

Es wurde zunächst analytisch festgestellt, daß das Reaktionsprodukt im Falle der Oberflächen- als auch der Raumreaktion wirklich das Na Cl-Salz ist***. Dies geschah durch die Prüfung des im Reaktions-

* Auf Grund thermochemischer Daten berechnet sich die Wärmetönung des Prozesses $2 Hg Cl = Hg_2 Cl_2$ zu $\sim$ 15 kcal.

** Vgl. V. Kondratjew, l. c.

*** Die Analyse wurde von Herrn S. A. Šcukareff ausgeführt, dem ich auch an dieser Stelle meinen innigsten Dank aussprechen möchte.

raum entstehenden weißen Beschlages auf Chlor. Der Beschlag wurde im Wasser gelöst und mit der $AgNO_3$-Lösung titriert. Die unten angeführte Tabelle enthält die dadurch bestimmten Chlormengen $M_{Cl}$ wie auch die auf Grund der Voraussetzung, daß das Reaktionsprodukt das reine NaCl-Salz ist, berechneten Chlormengen ($M'_{Cl}$).

Tabelle 1 *.

| Oberflächenreaktion | | | Raumreaktion | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Nr. | $M_{Cl}$ | $M'_{Cl}$ | Nr. | $M_{Cl}$ | $M'_{Cl}$ |
| 1 | 7,82 mg | 7,89 mg | 2 | 6,26 mg | 6,18 mg |
| | | | 3 | 13,37 „ | 13,46 „ |

Wie aus dieser Tabelle zu ersehen ist, fallen die analytischen ($M_{Cl}$) und die theoretisch berechneten ($M'_{Cl}$) Zahlen innerhalb der Fehlergrenzen zusammen. Somit wird das NaCl-Salz als Hauptprodukt der untersuchten Reaktion bestätigt.

Die Verteilung des NaCl-Salzes längs des Reaktionsgefäßes (Rohr $Z$) zeigt ein gut ausgeprägtes Maximum. Ein Maximum hat auch das Leuchten. Während im Falle von Oberflächenreaktion beide Maxima beinahe zusammenfallen (oder nur sehr schwach gegeneinander verschoben sind), verschiebt sich bei der Raumreaktion das Maximum des Leuchtens gegenüber dem Maximum des Beschlages ganz deutlich in der Richtung des Natriums, wie aus der Fig. 3 zu sehen ist. Hier sind die relativen Intensitäten des Leuchtens (Kreuze)** und die relativen NaCl-Mengen (Kreise) als Funktion des Abstandes von einem willkürlichen Punkt längs der Rohrachse dargestellt. Eine solche Verschiebung beider Maxima wurde von Beutler und Polanyi*** im Falle der Reaktion $Na + J_2$ beobachtet und dadurch erklärt, daß an der Stelle des Maximums des Beschlages die Reaktion zwischen Natrium und molekularem Jod stattfindet:

$$Na + J_2 = NaJ + J, \tag{8}$$

* Die unter dem Titel Oberflächenreaktion stehenden Zahlen beziehen sich auf die Reaktion, die von der Emission des HgCl-Spektrums (kein Na-Spektrum) begleitet ist; die unter Raumreaktion entsprechen der Reaktion, während welcher nur die Metallinien emittiert werden.

** Das Leuchten wurde mit einer photographischen Kamera aufgenommen und die relativen Intensitäten an verschiedenen Stellen durch Photometrieren mittels ein[illegible] Graukeil-Sensitometers abgeschätzt.

*** [illegible]turwissensch. 13, 711, 1925.

während in der Zone der maximalen Lichtausbeute die Na- und J-Atome gemäß dem Schema reagieren

$$\left.\begin{aligned} Na + J &= NaJ^*, \\ NaJ^* + Na &= NaJ + Na'. \end{aligned}\right\} \qquad (9)$$

Die letztere Reaktion hat sich als eine ungefähr 100 mal langsamere erwiesen. Die von mir ausgeführten Versuche mit Na und $J_2$ geben dasselbe Resultat, wie die von **Beutler** und **Polanyi**: eine deutliche Verschiebung beider Maxima. Fig. 4 stellt die Verteilung des NaJ-Beschlages dar. Der Pfeil bezeichnet die Lage des Maximums des gelben Leuchtens.

Das analoge Aussehen der Reaktionszonen im Falle der Reaktionen Na + $J_2$ und Na + $HgCl_2$ (Raumreaktion) läßt einige gemeinsame Züge des Mechanismus beider Reaktionen aufstellen. So wird z. B. die Annahme sehr wahrscheinlich gemacht, daß die Reaktion Na + $HgCl_2$ in zwei Stufen vor sich geht analog der Reaktion Na + $J_2$, wobei die erste Stufe die

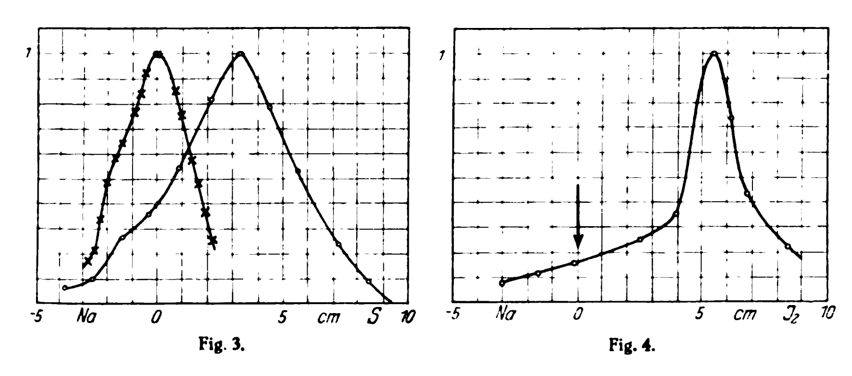



Fig. 3. Fig. 4.

freien Cl-Atome liefert. Die Entstehung von Chloratomen bei der Reaktion Na + $HgCl_2$ bestätigt sich indirekt durch das Vorhandensein einer „Induktionsperiode". Es ist nämlich festgestellt worden, daß am Anfang der Reaktion, wenn nur ein kleiner Teil des Gefäßes durch den NaCl-Beschlag bedeckt wird, die Lichtausbeute sehr gering ist. Erst nach einigen Minuten wird die Lichtstärke recht groß und daraufhin konstant. Einen analogen Anstieg der Intensität zu Beginn der Reaktion haben **Bogdandy** und **Polanyi**† im Falle der Reaktion Na + $Cl_2$ festgestellt und in der Weise gedeutet, daß anfangs die infolge der Reaktion entstehenden Cl-Atome von der Glaswand adsorbiert werden, wo sie zu $Cl_2$ rekombinieren. Nach Entstehung des NaCl-Beschlages wird die Adsorption geringer. Diese Deutung macht auch die von mir beobachtete Verbreiterung des

† ZS. f. Elektrochem. **33**, 554, 1927.

*

Reagenzien im Reaktionsraum $Z$ sind durch die Temperatur der Öfen $O_1$ und $O_3$ gegeben. Das Rohr $Z$ ist von außen mit Chromnickeldraht bewickelt. Der durch diesen Draht geschickte Strom bestimmt die Temperatur der Reaktionszone. Bei der Erhitzung des Metalles und des Salzes bis zu einer bestimmten Temperatur besteht in dem Rohr $Z$ eine Reaktionszone, die man aus dem Beschlag der Reaktionsprodukte (Na Cl bzw. K Cl und Cu) erkennt.

Analog der Reaktion von $HgCl_2$ mit Alkalimetallen erscheinen im Falle der Salze $CuCl_2$ und $CuBr_2$ während der Reaktion zwei Arten des Leuchtens (die Temperatur des Salzes betrug in beiden Fällen ungefähr 300° C): ein intensives Oberflächenleuchten und ein schwaches Raumleuchten. Im Spektrum des Raumleuchtens treten fast ausschließlich nur die $D$-Linien des Natriums und das Kaliumdublett 4044/47 auf. Deshalb hat dieses Leuchten ein gelbes Aussehen. Nur bei recht hoher Temperatur der Reaktionszone erscheinen mit merklicher Intensität außer diesen Linien auch grüne Linien (offenbar die Nebenserienlinien von Na und K). Das Spektrum des Raumleuchtens ist im Falle beider Salze dasselbe.

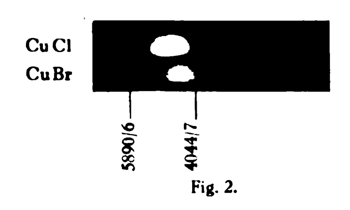


Fig. 2.

Hingegen ist die Farbe des Oberflächenleuchtens in beiden Fällen verschieden. Während dies Leuchten bei der Reaktion $CuCl_2$ + K (Na) bläulichgrün aussieht, ist es im Falle der $CuBr_2$ + K (Na)-Reaktion blau oder blauviolett. Die mit einem kleinen Quarzspektrographen von Zeiss aufgenommenen Platten zeigen, daß wir es hier mit zwei verschiedenen Spektra zu tun haben. Diese Spektra sind in der Fig. 2 reproduziert. Das der Reaktion $CuCl_2$ + K (Na) entsprechende Spektrum erstreckt sich von ~ 5500 bis 3900 Å und fällt fast vollkommen in das Gebiet des von Ritschl untersuchten Cu Cl-Spektrums (5506 bis 3997 Å). Die Identität beider Spektra verstärkt noch die Tatsache, daß das von mir gefundene Spektrum eine deutliche Bandenstruktur aufweist. Wegen zu kleiner Dispersion des Spektrographen, welchen ich zur Verfügung hatte, bin ich jedoch nicht imstande, die einzelnen Banden mit irgendwelcher Genauigkeit auszumessen. Das bei der Reaktion $CuBr_2$ + K (Na) auftretende Spektrum liegt im Gebiet ~ 5000 bis 3800 Å. Die langwellige Grenze dieses Spektrums kommt der des von Ritschl untersuchten Cu Br-Spektrums sehr nahe (5048 Å). Die andere Grenze liegt dagegen, wie im oben diskutierten Falle, etwas weiter im Ultraviolett als die des untersuchten Cu Br-Spektrums (3934 Å).

Dies läßt sich auf verschiedene Weisen erklären. Am wahrscheinlichsten mag die Annahme sein, daß bei der chemischen Anregung diejenigen (höheren) Schwingungsniveaus angeregt werden, die bei der Lichteinwirkung (die Angaben von Ritschl beziehen sich auf die Absorptionsspektra der betreffenden Moleküle) nicht zustande kommen. Das dem blauvioletten Oberflächenleuchten entsprechende Spektrum zeigt auch eine Bandenstruktur.

Das Gesagte gibt Veranlassung, die beim Oberflächenleuchten auftretenden Spektra mit denjenigen von CuCl und CuBr zu identifizieren. Die Anregungsart und das Verhalten dieses Leuchtens spricht sehr stark dafür, daß es mit demselben Reaktionsmechanismus wie das HgCl'-Leuchten verbunden ist. Wir wollen zeigen, daß unter der Annahme des Mechanismus (1) das Auftreten des bei der Oberflächenreaktion beobachteten Spektrums auch energetisch möglich ist. Diese Frage wird durch die Berechnung der Wärmetönung der Reaktion

$$[\mathrm{Cu\,X_2}] + (\mathrm{K}) = [\mathrm{K\,X}] + \mathrm{Cu\,X'}$$

beantwortet.

Die Thermochemie liefert nun*

$$[\mathrm{Cu}] + (\mathrm{Cl_2}) = [\mathrm{Cu\,Cl_2}] + 51{,}5\ \mathrm{kcal}$$

und

$$[\mathrm{Cu}] + \{\mathrm{Br_2}\} = [\mathrm{Cu\,Br_2}] + 32{,}5\ \mathrm{kcal}.$$

Nehmen wir für die Sublimationswärme des $CuCl_2$- und $CuBr_2$-Moleküls, die nicht bekannt ist, 20 kcal**, so können wir die Wärmetönung der Reaktion $Cu + 2X = CuX_2$ berechnen. Für das $CuCl_2$-Molekül ergibt sich

$$\left.\begin{array}{rcl} [\mathrm{Cu}] + (\mathrm{Cl_2}) &=& [\mathrm{Cu\,Cl_2}] + 51{,}5 \\ (\mathrm{Cu}) &=& [\mathrm{Cu}] \quad + 70{,}5 \\ 2\,(\mathrm{Cl}) &=& (\mathrm{Cl_2}) \quad + 57 \\ [\mathrm{Cu\,Cl_2}] &=& (\mathrm{Cu\,Cl_2}) - 20 \\ \hline (\mathrm{Cu}) + 2\,(\mathrm{Cl}) &=& (\mathrm{Cu\,Cl_2}) + 159\ \mathrm{kcal}, \end{array}\right\} \qquad (2)$$

also rund 160 kcal. Eine analoge Berechnung gibt für das $CuBr_2$ die Zahl 133 kcal:

$$(\mathrm{Cu}) + 2\,(\mathrm{Br}) = (\mathrm{Cu\,Br_2}) + 133\ \mathrm{kcal}. \qquad (3)$$

Ausgehend von den aus der Thermochemie bekannten Wärmetönungen der Reaktion $2\,[\mathrm{Cu}] + (\mathrm{X_2}) = [\mathrm{Cu_2\,X_2}]$*** können wir weiter die Wärme-

* Landolt-Börnstein, Band II.

** Die Sublimationswärmen der Quecksilberhalogenide sind: 14,8 ($HgCl_2$), 14 ($HgBr_2$) und 15 ($HgJ_2$) kcal.

*** Landolt-Börnstein, Band II.

tönung der Reaktion $2\,Cu + 2\,X = Cu_2X_2$ berechnen, indem wir annehmen, daß die Sublimationswärme der $Cu_2X_2$-Moleküle nicht stark von dem entsprechenden Werte für das $CuX_2$-Molekül abweicht. Dadurch erhalten wir:

$$2\,(Cu) + 2\,(Cl) = (Cu_2Cl_2) + 244\,\text{kcal} \tag{4}$$

$$2\,(Cu) + 2\,(Br) = (Cu_2Br_2) + 220\,\text{kcal.} \tag{5}$$

Auf Grund dieser Zahlen berechnen sich die oberen Grenzen für die Bindungsenergie CuX zu 120 (CuCl) und 110 (CuBr) kcal:

$$(Cu) + (Cl) = \tfrac{1}{2}(Cu_2Cl_2) + 122$$
$$\tfrac{1}{2}(Cu_2Cl_2) = (CuCl) - \frac{q}{2}$$
$$\overline{(Cu) + (Cl) = (CuCl) + 122 - \frac{q}{2}\,\text{kcal},}$$

$$(Cu) + (Br) = \tfrac{1}{2}(Cu_2Br_2) + 110$$
$$\tfrac{1}{2}(Cu_2Br_2) = (CuBr) - \frac{q}{2}$$
$$\overline{(Cu) + (Br) = (CuBr) + 110 - \frac{q}{2}\,\text{kcal.}}$$

Somit erhalten wir für die Wärmetönungen der Reaktion $CuX + X = CuX_2$ die Zahlen:

$$(CuCl) + (Cl) = (CuCl_2) + 37 + \frac{q}{2}\,\text{kcal},$$

$$(CuBr) + (Br) = (CuBr_2) + 23 + \frac{q}{2}\,\text{kcal.}$$

Setzen wir für die Anregungsenergie des CuX-Moleküls die der kurzwelligen Grenze der beobachteten Spektra entsprechende Energie 73 (CuCl) und 75 (CuBr) kcal, so erhalten wir durch die Summation folgender Gleichungen die Wärmetönungen der uns eben interessierenden Vorgänge (1):

$$[CuCl_2] = (CuCl_2) - 20$$
$$(CuCl_2) = (CuCl) + (Cl) - 37 - \frac{q}{2}$$
$$(CuCl) = (CuCl') - 73$$
$$(K) + (Cl) = (KCl) + 108$$
$$(KCl) = [KCl] + 52$$
$$\overline{[CuCl_2] + (K) = [KCl] + (CuCl') + 30 - \frac{q}{2},} \tag{6}$$

und für die Reaktion von $Cu\,Br_2$ mit K:

$$[Cu\,Br_2] + (K) = [K\,Br] + (Cu\,Br') + 42 - \frac{q}{2}. \qquad (7)$$

Die Wärmetönung der Reaktionen (6) und (7) ist also positiv, wenn $q$ nicht größer als 60 bzw. 80 kcal ist. Da es aber kaum zu bezweifeln ist, daß die Energie der Bindung $Cu\,X—Cu\,X$ den Wert von 60 bis 80 kcal nicht überschreitet*, so ergibt sich das positive Vorzeichen der Wärmetönung der betreffenden Reaktionen als zweifellos. Somit wird der Verlauf der Oberflächenreaktion nach dem Schema (1) auch im Falle der Kupferhalogenide sehr wahrscheinlich. Diesem Schema gemäß reagiert an der Oberfläche ein „festes" Salzmolekül mit einem gasförmigen Alkaliatom zu festem KX (NaX) und angeregtem gasförmigen $Cu\,X'$-Molekül. Bei relativ niedrigen Temperaturen des Reaktionsraumes sind an der Oberfläche mehrere Salzmoleküle vorhanden, deren Anzahl mit der Temperaturerniedrigung anwächst. Dies steht im Einklang mit der Tatsache, daß die Intensität des „Oberflächenleuchtens", also die Ausbeute an angeregten Cu X-Molekülen, mit abnehmender Temperatur der Gefäßwände sehr stark zunimmt, analog dem Verhalten des Hg X-Leuchtens**. Das Ausbleiben des „Oberflächenleuchtens" beim Übergang zu höheren Temperaturen der Reaktionszone steht mit der Verringerung der Adsorptionswahrscheinlichkeit im Zusammenhang.

Es sei noch bemerkt, daß das Nichtauftreten des Cu X-Spektrums im Gasraum durch die negative Wärmetönung, also die Unmöglichkeit der Reaktion

$$(Cu\,X_2) + (K) = (Cu\,X') + (K\,X)$$

zu erklären ist.

Wir wenden uns jetzt zur Reaktion $Na + Hg\,Cl_2$. Diese Reaktion wurde unter den verschiedenen Bedingungen der Temperatur und des Druckes der Reaktionskomponenten sehr eingehend untersucht, wobei sich ergab, daß das Verhalten der Reaktion in keinem Widerspruch mit dem früher angenommenen Reaktionsmechanismus** steht.

Es wurde zunächst analytisch festgestellt, daß das Reaktionsprodukt im Falle der Oberflächen- als auch der Raumreaktion wirklich das Na Cl-Salz ist***. Dies geschah durch die Prüfung des im Reaktions-

* Auf Grund thermochemischer Daten berechnet sich die Wärmetönung des Prozesses $2\,Hg\,Cl = Hg_2\,Cl_2$ zu $\sim$ 15 kcal.

** Vgl. V. Kondratjew, l. c.

*** Die Analyse wurde von Herrn S. A. Ščukareff ausgeführt, dem ich auch an dieser Stelle meinen innigsten Dank aussprechen möchte.

raum entstehenden weißen Beschlages auf Chlor. Der Beschlag wurde im Wasser gelöst und mit der $AgNO_3$-Lösung titriert. Die unten angeführte Tabelle enthält die dadurch bestimmten Chlormengen $M_{Cl}$ wie auch die auf Grund der Voraussetzung, daß das Reaktionsprodukt das reine NaCl-Salz ist, berechneten Chlormengen ($M'_{Cl}$).

Tabelle 1 *.

| Oberflächenreaktion | | | Raumreaktion | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Nr. | $M_{Cl}$ | $M'_{Cl}$ | Nr. | $M_{Cl}$ | $M'_{Cl}$ |
| 1 | 7,82 mg | 7,89 mg | 2 | 6,26 mg | 6,18 mg |
| | | | 3 | 13,37 „ | 13,46 „ |

Wie aus dieser Tabelle zu ersehen ist, fallen die analytischen ($M_{Cl}$) und die theoretisch berechneten ($M'_{Cl}$) Zahlen innerhalb der Fehlergrenzen zusammen. Somit wird das NaCl-Salz als Hauptprodukt der untersuchten Reaktion bestätigt.

Die Verteilung des NaCl-Salzes längs des Reaktionsgefäßes (Rohr $Z$) zeigt ein gut ausgeprägtes Maximum. Ein Maximum hat auch das Leuchten. Während im Falle von Oberflächenreaktion beide Maxima beinahe zusammenfallen (oder nur sehr schwach gegeneinander verschoben sind), verschiebt sich bei der Raumreaktion das Maximum des Leuchtens gegenüber dem Maximum des Beschlages ganz deutlich in der Richtung des Natriums, wie aus der Fig. 3 zu sehen ist. Hier sind die relativen Intensitäten des Leuchtens (Kreuze)** und die relativen NaCl-Mengen (Kreise) als Funktion des Abstandes von einem willkürlichen Punkt längs der Rohrachse dargestellt. Eine solche Verschiebung beider Maxima wurde von **Beutler** und **Polanyi*** ** im Falle der Reaktion $Na + J_2$ beobachtet und dadurch erklärt, daß an der Stelle des Maximums des Beschlages die Reaktion zwischen Natrium und molekularem Jod stattfindet:

$$Na + J_2 = NaJ + J, \tag{8}$$

* Die unter dem Titel Oberflächenreaktion stehenden Zahlen beziehen sich auf die Reaktion, die von der Emission des HgCl-Spektrums (kein Na-Spektrum) begleitet ist; die unter Raumreaktion entsprechen der Reaktion, während welcher nur die Metallinien emittiert werden.

** Das Leuchten wurde mit einer photographischen Kamera aufgenommen und die relativen Intensitäten an verschiedenen Stellen durch Photometrieren mittels eines Graukeil-Sensitometers abgeschätzt.

*** Naturwissensch. **13**, 711, 1925.



während in der Zone der maximalen Lichtausbeute die Na- und J-Atome gemäß dem Schema reagieren

$$\left.\begin{aligned} Na + J &= NaJ^*, \\ NaJ^* + Na &= NaJ + Na'. \end{aligned}\right\} \quad (9)$$

Die letztere Reaktion hat sich als eine ungefähr 100 mal langsamere erwiesen. Die von mir ausgeführten Versuche mit Na und $J_2$ geben dasselbe Resultat, wie die von **Beutler** und **Polanyi**: eine deutliche Verschiebung beider Maxima. Fig. 4 stellt die Verteilung des NaJ-Beschlages dar. Der Pfeil bezeichnet die Lage des Maximums des gelben Leuchtens.

Das analoge Aussehen der Reaktionszonen im Falle der Reaktionen Na + $J_2$ und Na + $HgCl_2$ (Raumreaktion) läßt einige gemeinsame Züge des Mechanismus beider Reaktionen aufstellen. So wird z. B. die Annahme sehr wahrscheinlich gemacht, daß die Reaktion Na + $HgCl_2$ in zwei Stufen vor sich geht analog der Reaktion Na + $J_2$, wobei die erste Stufe die

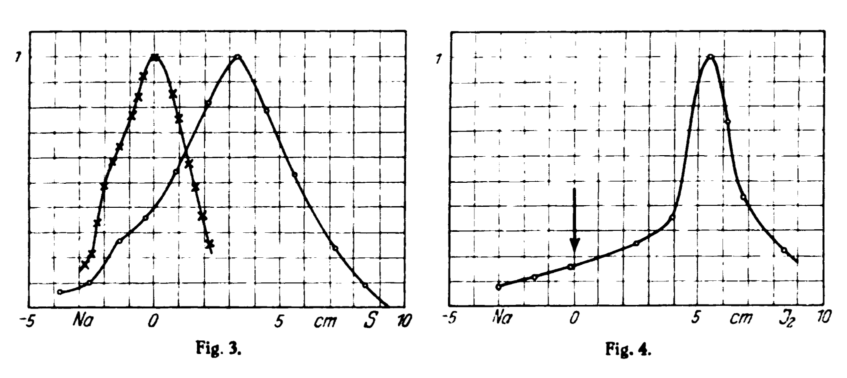


Fig. 3. Fig. 4.

freien Cl-Atome liefert. Die Entstehung von Chloratomen bei der Reaktion Na + $HgCl_2$ bestätigt sich indirekt durch das Vorhandensein einer „Induktionsperiode“. Es ist nämlich festgestellt worden, daß am Anfang der Reaktion, wenn nur ein kleiner Teil des Gefäßes durch den NaCl-Beschlag bedeckt wird, die Lichtausbeute sehr gering ist. Erst nach einigen Minuten wird die Lichtstärke recht groß und daraufhin konstant. Einen analogen Anstieg der Intensität zu Beginn der Reaktion haben **Bogdandy** und **Polanyi**† im Falle der Reaktion Na + $Cl_2$ festgestellt und in der Weise gedeutet, daß anfangs die infolge der Reaktion entstehenden Cl-Atome von der Glaswand adsorbiert werden, wo sie zu $Cl_2$ rekombinieren. Nach Entstehung des NaCl-Beschlages wird die Adsorption geringer. Diese Deutung macht auch die von mir beobachtete Verbreiterung des

† ZS. f. Elektrochem. **33**, 554, 1927.

raum entstehenden weißen Beschlages auf Chlor. Der Beschlag wurde im Wasser gelöst und mit der $AgNO_3$-Lösung titriert. Die unten angeführte Tabelle enthält die dadurch bestimmten Chlormengen $M_{Cl}$ wie auch die auf Grund der Voraussetzung, daß das Reaktionsprodukt das reine NaCl-Salz ist, berechneten Chlormengen ($M'_{Cl}$).

Tabelle 1 *.

| Oberflächenreaktion | | | Raumreaktion | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Nr. | $M_{Cl}$ | $M'_{Cl}$ | Nr. | $M_{Cl}$ | $M'_{Cl}$ |
| 1 | 7,82 mg | 7,89 mg | 2 | 6,26 mg | 6,18 mg |
| | | | 3 | 13,37 „ | 13,46 „ |

Wie aus dieser Tabelle zu ersehen ist, fallen die analytischen ($M_{Cl}$) und die theoretisch berechneten ($M'_{Cl}$) Zahlen innerhalb der Fehlergrenzen zusammen. Somit wird das NaCl-Salz als Hauptprodukt der untersuchten Reaktion bestätigt.

Die Verteilung des NaCl-Salzes längs des Reaktionsgefäßes (Rohr $Z$) zeigt ein gut ausgeprägtes Maximum. Ein Maximum hat auch das Leuchten. Während im Falle von Oberflächenreaktion beide Maxima beinahe zusammenfallen (oder nur sehr schwach gegeneinander verschoben sind), verschiebt sich bei der Raumreaktion das Maximum des Leuchtens gegenüber dem Maximum des Beschlages ganz deutlich in der Richtung des Natriums, wie aus der Fig. 3 zu sehen ist. Hier sind die relativen Intensitäten des Leuchtens (Kreuze)** und die relativen NaCl-Mengen (Kreise) als Funktion des Abstandes von einem willkürlichen Punkt längs der Rohrachse dargestellt. Eine solche Verschiebung beider Maxima wurde von Beutler und Polanyi *** im Falle der Reaktion $Na + J_2$ beobachtet und dadurch erklärt, daß an der Stelle des Maximums des Beschlages die Reaktion zwischen Natrium und molekularem Jod stattfindet:

$$Na + J_2 = NaJ + J, \tag{8}$$

* Die unter dem Titel Oberflächenreaktion stehenden Zahlen beziehen sich auf die Reaktion, die von der Emission des HgCl-Spektrums (kein Na-Spektrum) begleitet ist; die unter Raumreaktion entsprechen der Reaktion, während welcher nur die Metallinien emittiert werden.

** Das Leuchten wurde mit einer photographischen Kamera aufgenommen und die relativen Intensitäten an verschiedenen Stellen durch Photometrieren mittels eines Graukeil-Sensitometers abgeschätzt.

*** Naturwissensch. **13**, 711, 1925.

während in der Zone der maximalen Lichtausbeute die Na- und J-Atome gemäß dem Schema reagieren

$$\left.\begin{aligned} Na + J &= NaJ^*, \\ NaJ^* + Na &= NaJ + Na'. \end{aligned}\right\} \qquad (9)$$

Die letztere Reaktion hat sich als eine ungefähr 100 mal langsamere erwiesen. Die von mir ausgeführten Versuche mit Na und $J_2$ geben dasselbe Resultat, wie die von Beutler und Polanyi: eine deutliche Verschiebung beider Maxima. Fig. 4 stellt die Verteilung des NaJ-Beschlages dar. Der Pfeil bezeichnet die Lage des Maximums des gelben Leuchtens.

Das analoge Aussehen der Reaktionszonen im Falle der Reaktionen Na + $J_2$ und Na + $HgCl_2$ (Raumreaktion) läßt einige gemeinsame Züge des Mechanismus beider Reaktionen aufstellen. So wird z. B. die Annahme sehr wahrscheinlich gemacht, daß die Reaktion Na + $HgCl_2$ in zwei Stufen vor sich geht analog der Reaktion Na + $J_2$, wobei die erste Stufe die

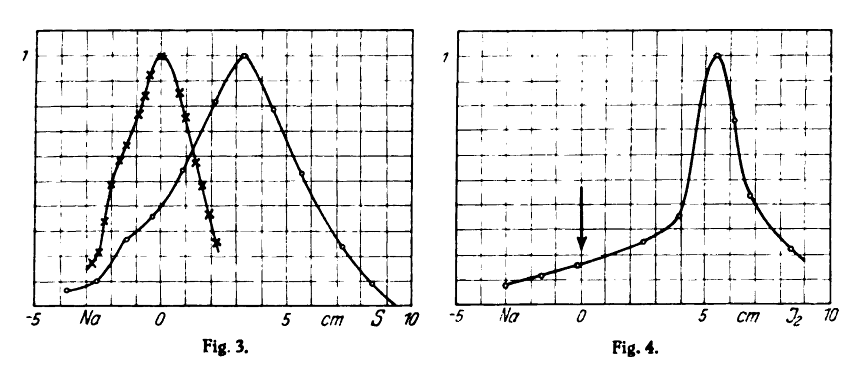



Fig. 3. Fig. 4.

freien Cl-Atome liefert. Die Entstehung von Chloratomen bei der Reaktion Na + $HgCl_2$ bestätigt sich indirekt durch das Vorhandensein einer „Induktionsperiode“. Es ist nämlich festgestellt worden, daß am Anfang der Reaktion, wenn nur ein kleiner Teil des Gefäßes durch den NaCl-Beschlag bedeckt wird, die Lichtausbeute sehr gering ist. Erst nach einigen Minuten wird die Lichtstärke recht groß und daraufhin konstant. Einen analogen Anstieg der Intensität zu Beginn der Reaktion haben Bogdandy und Polanyi† im Falle der Reaktion Na + $Cl_2$ festgestellt und in der Weise gedeutet, daß anfangs die infolge der Reaktion entstehenden Cl-Atome von der Glaswand adsorbiert werden, wo sie zu $Cl_2$ rekombinieren. Nach Entstehung des NaCl-Beschlages wird die Adsorption geringer. Diese Deutung macht auch die von mir beobachtete Verbreiterung des

† ZS. f. Elektrochem. **33**, 554, 1927.

*

gelben Leuchtens in der Richtung des Natriums mit der Zeit verständlich: mit der Bildung des NaCl-Beschlages an der Glaswand nimmt die Wahrscheinlichkeit der Cl-Adsorption ab.

Früher † habe ich folgenden Mechanismus für die Na, $HgCl_2$-Raumreaktion angenommen:

$$HgCl_2 + Na = Hg + Cl + NaCl \quad \text{erste Stufe,} \tag{10}$$

$$\left.\begin{array}{l} Na + Cl = NaCl^* \\ NaCl^* + Na = NaCl + Na' \end{array}\right\} \text{zweite Stufe.} \tag{11}$$

Nach diesem Mechanismus entstehen die Cl-Atome beim Zusammentreffen von Na-Atomen und $HgCl_2$-Molekülen im freien Gasraum (erste Stufe). Da dieser Reaktionsmechanismus in keinem Widerspruch mit den von mir festgestellten Tatsachen steht, so möchte ich ihn auch hier beibehalten.

Vergleichen wir die Geschwindigkeit der Na–$HgCl_2$-Reaktion mit der der Na–J-Reaktion, so sehen wir, daß beide Reaktionen ungefähr dieselbe Geschwindigkeit haben. So bildet sich z. B. bei der ersten Reaktion 61,5 mg NaCl in der Stunde, bei einer Temperatur des $HgCl_2$-Behälters von 95° C (der entsprechende Dampfdruck beträgt $7{,}08 \cdot 10^{-2}$ mm), während man bei der zweiten Reaktion 103 mg NaJ bei der Jodtemperatur $\sim 2°$C ($P_{J_2} \simeq 4 \cdot 10^{-2}$ mm) erhält; im ersten Falle also $5{,}5 \cdot 10^{20}$ NaCl-Moleküle. im zweiten $4{,}2 \cdot 10^{20}$ NaJ-Moleküle. Die Temperatur des Natriums war bei beiden Versuchen ungefähr dieselbe. Wie die angeführten Zahlen zeigen, ist in beiden Fällen die Reaktionsgeschwindigkeit von derselben Größenordnung. Da aber nach Beutler und Polanyi † die Reaktion Na $+ J_2 = NaJ + J$ bei jedem Zusammenstoß eines Na-Atoms und eines $J_2$-Moleküls stattfindet, so müssen wir annehmen, daß die Zusammenstöße Na + $HgCl_2$ ungefähr ebenso wirksam sind. Es ist von mir schon früher beobachtet worden †, daß die Länge der Reaktionszone (im Falle von Raumreaktion) gar nicht empfindlich gegen Temperaturänderung ist. Es wurde daraus geschlossen, daß diese Reaktion keinen oder einen nur sehr kleinen Temperaturkoeffizienten hat. Diese Versuche wurden von mir wiederholt und die früher erhaltenen Resultate bestätigt. Dazu wurde ein Apparat benutzt, welcher in der Fig. 2 meiner ersten Mitteilung dargestellt ist und welcher die Kombination von zwei in der Fig. 1 dieser Arbeit gezeichneten Apparaten bildet. Mit diesem Apparat wurde die Raumreaktion bei zwei verschiedenen Temperaturen des Reaktionsraumes

† l. c.

(und bei denselben Drucken von Na- und HgCl-Dampf) untersucht und folgendes Resultat erzielt.

Tabelle 2.

| Temperatur des Reaktionsraumes °C | Länge der Zone | Intensität des Leuchtens | Die Beschlagsmenge in mg |
|---|---|---|---|
| 290 | keine merkliche Änderung | | 58 |
| 370 | | | 61 |

Bei Erhöhung der Temperatur auf 80° C bleibt also innerhalb der Beobachtungsfehler die Länge der Zone, die Intensität des Leuchtens und die Beschlagsmenge unverändert.

Sehr kleiner (oder gar kein) Temperaturkoeffizient deutet darauf hin, daß wir es hier mit einer Reaktion zu tun haben, die eine sehr kleine Aktivierung braucht, also bei fast jedem Zusammenstoß von Reagenzmolekülen erfolgt. Dies steht im Einklang mit dem früher gewonnenen Ergebnis, daß die Geschwindigkeit dieser Reaktion von derselben Größenordnung ist, wie die der $NaJ_2$-Reaktion.

Wir wollen jetzt zeigen, daß dies Resultat auch aus der Abschätzung der Zahl von Zusammenstößen in der Reaktionszone folgt. Das schwierigste ist hier, die Dampfdrucke im Reaktionsraum wenigstens größenordnungsmäßig abzuschätzen. Der Dampfdruck des Natriums wurde folgenderweise bestimmt. Bei einer bestimmten Temperatur des Na-Behälters ($t_{Na}$) wurde die Temperatur des Rohres $Z$ variiert. Dabei wurde die Temperatur ($t_z$) bestimmt*, bei welcher sich das Natrium an der Glaswand (im Teil $Z$) niederschlägt. Bei den Temperaturen $t < t_z$ wird also der Na-Druck im Rohr $Z$ übersättigt. Berechnen wir den Sättigungsdruck des Natriumdampfes bei der Temperatur $t_z$, so erhalten wir den Druck des Natriums im Rohr $Z$ ($p_z$). Tabelle 4 gibt die entsprechenden Natriumdrucke bei zwei verschiedenen Temperaturen des Natriums ($t_{Na}$) wieder:

Tabelle 3.

| $t_{Na}$ °C | $p$ mm | $t_z$ °C | $p_z$ mm |
|---|---|---|---|
| 314 | 0,0257 | 248 ± 3 | 0,0015 ± 0,0002 |
| 325 | 0,0389 | 256 ± 4 | 0,0022 ± 0,0004 |

* Der Apparat wurde zuerst nach der Temperatur graduiert, wobei die jedem Wert der Stromstärke entsprechende Temperatur mittels eines sich im Rohr $Z$ befindenden Thermometers oder eines Thermoelements gemessen war.

$p$ bezeichnet den Sättigungsdruck des Natriums bei der Temperatur $t_{Na}$. Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, beträgt der Druck in $Z$ ($p_z$) ungefähr $^1/_{20}$ dieses Druckes.

Annähernd können wir die Zahl der Zusammenstöße nach der Formel

$$Z = 2\,\sigma^2 n_1 n_2 \sqrt{2\,\pi k T}\,\sqrt{\frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2}}\,V.t \tag{12}$$

berechnen, wo $n_1$ und $n_2$ die Zahl der Na-Atome und $HgCl_2$-Moleküle pro $cm^3$ ist, $m_1$ und $m_2$ die Massen dieser Teilchen, $T$ die absolute Temperatur der Zone, $V$ das Volumen der Reaktionszone und $t$ die Zeit bedeuten.

Setzen wir voraus, daß der mittlere $HgCl_2$-Druck in der Reaktionszone dem des Natriums gleich ist, während der letztere den Wert $p_z$ hat, setzen wir weiter in die Formel (12) $p_z$ statt $n_1$ und $n_2$ gemäß der Formel

$$p = n k T \tag{13}$$

ein, so erhalten wir statt (12):

$$Z = 2\,\sigma^2 \frac{\sqrt{2\,\pi k T}}{(k T)^2}\,p_z^2 \sqrt{\frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2}}\,V t. \tag{14}$$

Wir vergleichen jetzt die Anzahl der in einem bestimmten Falle gebildeten NaCl-Moleküle mit der Zahl der nach der Formel (14) berechneten Zusammenstöße. So bildet sich z. B. bei der Temperatur des Natriums von $314^0$ C pro Stunde 61,5 mg NaCl, also ungefähr $6{,}5 \,.\, 10^{20}$ NaCl-Moleküle. Wie die Tabelle 3 lehrt, entspricht der Natriumtemperatur $314^0$ C der Natriumdruck im Rohr $Z$ $p_z = 1{,}5 \,.\, 10^{-3}$ mm. Da weiter in diesem Falle das Volumen der Reaktionszone 14 $cm^3$, die Temperatur der Zone $T_z = 620^0$ abs. und $t = 3600$ sec betrug, so berechnet sich die Zahl der Zusammenstöße mit $\sigma^2 = 3 \,.\, 10^{-16}$ und $m_1 = 23\,m_H$ und $m_2 = 270\,m_H$, wo $m_H$ die Masse des Wasserstoffatoms ist, zu

$$Z = 21{,}5 \,.\, 10^{20}.$$

Die Zahl der Zusammenstöße in der Reaktionszone ist also von derselben Größenordnung, wie die Zahl der dabei entstehenden NaCl-Moleküle. Dies bestätigt auch das früher gewonnene Ergebnis, daß die Zusammenstöße zwischen Na und $HgCl_2$ für die Reaktion sehr wirksam sind. Dies Resultat macht auch meine Annahme, daß die Reaktion im Gasraum erfolgt, plausibel. Fände die Umsetzung $HgCl_2 + Na = NaCl + Cl + Hg$ auch bei höheren Temperaturen an der Wand statt, so wäre die Zahl der umgesetzten Moleküle der der Zusammenstöße von $HgCl_2$ mit Na an der Wand gleich. Da es sich in diesem Falle um die „Dreierstöße" $HgCl_2$ + Na + Wand handeln sollte, deren Häufigkeit weit unter der Häufigkeit

der Zweierstöße $HgCl_2 + Na$ liegt, wäre das mit einer großen Ausbeute an NaCl unvereinbar.

Dieser Schluß hat natürlich nur dann einen Sinn, wenn wir voraussetzen, daß bei der Temperatur von 350 bis 400° C keine sogar monomolekulare Adsorption von Na oder $HgCl_2$ an der Wand stattfindet †. In diesem Falle sollte es sich bei der Wandreaktion $HgCl_2 + Na = Hg + Cl + NaCl$ auch um Zweierstöße handeln.

Hier sei noch ein Versuch erwähnt, der sich auf den Einfluß der Oberflächengröße bezieht. Es ist nämlich gezeigt worden, daß die Vergrößerung der Oberfläche (durch die Einführung eines dünnwandigen Glasröhrchens in das Rohr *Z* des Reaktionsgefäßes) bis aufs doppelte eine deutliche Verkürzung der Zone (etwa $^6/_5$ mal) und eine noch deutlichere Schwächung des Leuchtens (etwa 4 mal) hervorruft. Die Ausbeute an NaCl wird aber dabei praktisch nicht verändert (39,8 mg mit größerer Oberfläche, 40,2 mg mit kleinerer). Doch ist aus diesem Ergebnis keine Aussage über die Geschwindigkeit der Reaktion in beiden Fällen zu gewinnen, da die Ausbeute durch die gleichen in die Reaktionszone eintretenden Reagenzienmengen bestimmt werden kann. Die beobachtete Verkürzung der Zone und das Herabsetzen der Lichtausbeute erklärt sich wahrscheinlich durch die Verminderung der Diffusion und die partielle Desaktivierung der NaCl*-Moleküle.

Die der Raumreaktion entgegengesetzte Oberflächenreaktion findet erst bei relativ niedrigen Temperaturen des Reaktionsgefäßes statt. Der Übergang von Raum- zu Oberflächenreaktion erfolgt ganz allmählich. Mit der Erniedriguug der Temperatur ($t_z$) wird das gelbe Leuchten geschwächt, wobei ein schwaches violettes Leuchten von der $HgCl_2$-Seite der Zone in Erscheinung tritt. Je mehr die Zonentemperatur erniedrigt wird, desto schwächer wird das gelbe Leuchten, desto intensiver das violette. Endlich verschwindet das gelbe Leuchten vollkommen, das violette tritt dann mit vollem Licht in die Erscheinung. Das Verhalten

Tabelle 4.

| Temperatur $t_z$ | Leuchten: | |
|---|---|---|
| °C | gelbes | violettes |
| 220 | hell | keine Spur |
| 150 | geschwächt | schwach |
| 130 | schwach | hell |

† Das scheint mir aber so gut wie ausgeschlossen zu sein, sonst wäre das violette „Oberflächenleuchten“ auch bei höheren Temperaturen zu beobachten.

beider Leuchtsorten bei verschiedenen Temperaturen der Zone ist aus Tabelle 4 ersichtlich:

Bei den Temperaturen, bei denen beide Leuchtsorten auftreten, sind ihre Maxima deutlich verschoben: das Maximum des gelben Leuchtens liegt näher zum Natrium, das violette Maximum näher zum $HgCl_2$.

Das Verhältnis der Intensitäten beider Leuchtsorten hängt auch von dem Druck der Reagenzien bei konstanter Temperatur $t_z$ ab. Besonders wird dabei das gelbe Leuchten beeinflußt, wie aus der Tabelle zu ersehen ist:

Tabelle 5.

| $p_{HgCl_2}$ mm | $J_g$ | $J_v$ |
|---|---|---|
| 0,0086 | 1 | 1 |
| 0,0270 | 2,22 | 0,91 |

Hier sind die Intensitäten in willkürlichen Einheiten angegeben. Wir sehen, daß bei der Erhöhung des $HgCl_2$-Druckes (3,1 mal; dabei verschiebt sich die Reaktionszone in der Richtung des Natriums) das gelbe Leuchten ungefähr doppelt so intensiv wird wie vorher, während sich das violette Leuchten fast gar nicht ändert (es wird ein wenig schwächer). Die Intensitätszunahme des gelben Leuchtens mit der Konzentration der Reagenzien ist von vornherein klar: die Kontrollversuche haben gezeigt, daß die Lichtausbeute bei verschiedenen Konzentrationen (Dampfdrucken) der Reagenzien sich parallel mit der sich bei der Reaktion bildenden NaCl-Menge ändert (so betrug z. B. bei einem Versuch das Verhältnis der Lichtstärken 2,76, während das der Salzmengen 2,33 war). Was aber die Schwächung (oder das Konstantbleiben) des violetten Leuchtens betrifft, so könnte man sie versuchsweise durch die Verminderung der $HgCl_2$-Konzentration an den Wänden erklären, die durch die nachträgliche Erwärmung infolge der Zunahme der Intensität der Reaktion hervorgerufen sein könnte.

Leningrad, Phys.-Techn. Röntgeninstitut, Laboratorium für Elektronenchemie.

# Schwankungserscheinungen nach der neuen Quantenstatistik.

Von **Reinhold Fürth** in Prag.

(Eingegangen am 11. März 1928.)

Nach den neueren Formen der Quantenstatistik, die von Bose-Einstein und von Fermi-Dirac entwickelt wurden, sind von den klassischen abweichende Schwankungserscheinungen zu erwarten. Nach den diesen Theorien zugrunde liegenden Annahmen über die statistische Abhängigkeit der Teilsysteme einer Gesamtheit lassen sich auf rein wahrscheinlichkeitstheoretischem Wege Formeln für die Dispersion des Verteilungsgesetzes gewinnen. Sie werden benutzt, um die Schwankungsgröße der Dichteschwankung, der totalen und isopyknischen Energieschwankungen eines Teilvolumens $v$ zu berechnen. Die erhaltenen allgemeinen Formeln werden speziell auf das entartete ideale einatomige Gas, und zwar sowohl für den Grenzfall schwacher, wie auf den starker Entartung angewendet, und geben ein sehr anschauliches Bild des Entartungsmechanismus. Es wird ferner eine Erweiterung der klassischen Boltzmann-Einsteinschen Formel für die Phasenwahrscheinlichkeit eines mit einem Temperaturbad im Gleichgewicht stehenden Systems im Sinne der neuen Quantenstatistik vorgenommen und die Konsequenzen davon auf die Berechnung der Schwankungen aus dem $e^{-h\chi}$-Satz der statistischen Mechanik diskutiert. Die Anwendung dieser Methode führt zu Formeln für die Dichte-, Energie-, Druck- und Temperaturschwankung in entarteten Gasen, die für schwache Entartung mit den nach der ersten Methode gewonnenen übereinstimmen. Für starke Entartung müssen Abweichungen auftreten, woraus der Schluß gezogen wird, daß es möglich sein muß, durch gleichzeitige Beobachtung der Zustandsgrößen und der Dichteschwankung in der Nähe des absoluten Nullpunktes zu entscheiden, ob ein Gas wirklich entartet ist, oder ob es vom idealen Zustand abweicht. Dies dürfte durch Beobachtung der Opaleszenz ohne allzugroße experimentelle Schwierigkeiten durchführbar sein.

§ 1. In der Theorie der Schwankungserscheinungen wird unter anderem die Aufgabe behandelt*, die Größe der zeitlichen oder räumlichen Schwankungen makroskopischer Zustandsgrößen eines idealen Gases zu berechnen, wovon die wichtigsten die Schwankungen der Dichte, des Druckes, der Energie und der Temperatur sind. Legt man die klassische Auffassung des idealen Gases zugrunde, nach der dieses ein System aus lauter gleichen, voneinander unabhängigen Molekülen ist, dann kann man die Berechnung in zweierlei Weise vornehmen, nämlich entweder direkt nach der Methode der Wahrscheinlichkeitsrechnung oder mit Zuhilfenahme der klassischen statistischen Mechanik.

Die neueren Arbeiten über die Quantentheorie der idealen Gase haben jedoch gelehrt, daß die klassische Theorie des idealen Gases nur

* Vgl. u. a. R. Fürth, Schwankungserscheinungen in der Physik. Braunschweig 1920.



als Grenzfall für sehr hohe Temperaturen gültig ist, während bei Annäherung an den absoluten Nullpunkt die Eigenschaften des Gases immer mehr von den „idealen" abweichen, das Gas also „entartet". Wollen wir für ein solches entartetes Gas die Schwankungen berechnen, dann müssen wir die beiden oben erwähnten Berechnungsarten wesentlich modifizieren, da im entarteten Gas weder die Moleküle voneinander statistisch unabhängig sind noch auch die klassische statistische Mechanik ohne weiteres angewendet werden darf.

Selbstverständlich ist das Resultat davon abhängig, welche theoretischen Annahmen man über das Zustandekommen der Entartung macht. Es sind hierüber in den letzten Jahren bekanntlich im wesentlichen zwei Auffassungen in der Literatur eingehend diskutiert worden, nämlich die auf den Gedankengängen von Bose* beruhende Entartungstheorie von Einstein** (im folgenden als Bose-Einsteinsche Theorie bezeichnet), und die auf dem Pauliverbot beruhende Entartungstheorie von Fermi*** und Dirac**** (im folgenden als Fermi-Diracsche Theorie bezeichnet).

Wir wollen im folgenden auf Grund dieser beiden Theorien einige Beiträge zur Schwankungstheorie geben, wobei wir uns nicht auf das ideale Gas allein beschränken wollen, sondern allgemeine mechanische Systeme betrachten können, die aus einer Vielheit untereinander gleicher Teilsysteme bestehen, die aufeinander keine „klassischen Einwirkungen" ausüben. Die erhaltenen allgemeinen Resultate lassen sich dann auf den Spezialfall des idealen Gases anwenden. Die Überlegungen sollen sowohl mit Hilfe der Methode der Wahrscheinlichkeitsrechnung, als auch mit Hilfe der Methode der statistischen Mechanik durchgeführt werden.

§ 2. Vom rein statistisch-korpuskularen Standpunkt betrachtet, ist für beide Entartungstheorien wesentlich, daß sie von der fundamentalen klassischen Annahme der gegenseitigen Unabhängigkeit der Teilsysteme abgehen und eine gegenseitige statistische Beeinflussung derselben behaupten. Auf welchem Wege diese Beeinflussung zustande kommt, soll hier nicht näher diskutiert werden, inbesondere ob dies im Sinne eines Versagens der korpuskularen Auffassung der Materie im Sinne der Schrödingerschen Wellenmechanikt zu deuten ist†. Wir wollen viel-

* S. N. Bose, ZS. f. Phys. **26**, 178, 1924.

** A. Einstein, Berl. Ber. 1924, S. 261; 1925, S. 3 und 18; vgl. auch E. Schrödinger, Phys. ZS. **27**, 95, 1926.

*** E. Fermi, Atti Lincei (6) **3**, 145, 1926; ZS. f. Phys. **36**, 902, 1926.

**** P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. **112**, 661, 1926.

† Vergleiche hierzu z. B. G. E. Uhlenbeck, Over statistische Methoden in de Theorie der Quanta. s'Gravenhage 1927.

mehr für das Folgende die Fiktion der korpuskularen Moleküle aufrecht erhalten und für sie das Gesetz der statistischen Wechselwirkung gemäß den erwähnten Entartungstheorien postulieren, was zur Lösung unserer Aufgabe genügt.

Denkt man sich den durch die $2s$-Koordinaten und zugehörigen Impulse unseres betrachteten Teilsystems von $s$ Freiheitsgraden gebildeten Phasenraum in gleiche Zellen von der Größe $h^s$ eingeteilt, dann gehört zu jeder Zelle ein bestimmtes Energieniveau des Systems, zur $i$-ten Zelle etwa die Energie $\varepsilon_i$. Der „Zustand" des Gesamtsystems ist im statistischen Sinne dann definiert, wenn die Anzahl $n_i$ der Teilsysteme für jede Zelle im Zustand des statistisch-thermodynamischen Gleichgewichts bekannt ist. Das Gesetz, das $n_i$ als Funktion von $i$ angibt, heißt das Verteilungsgesetz.

Da das Gleichgewicht nur ein statistisches ist, sind die Zahlen $n_i$ zeitlich nicht konstant, sondern schwanken unregelmäßig um Mittelwerte $\bar{n}_i$, so daß genauer gesprochen das Verteilungsgesetz durch die Funktion $\bar{n}_i(\varepsilon_i)$ dargestellt wird und die „Streuung" dieses Gesetzes durch die Schwankungsgröße oder das mittlere relative Schwankungsquadrat von $n_i$, also durch

$$\bar{\delta}_i^2 = \overline{\left(\frac{n_i - \bar{n}_i}{\bar{n}_i}\right)^2} = \frac{\overline{n_i^2} - \bar{n}_i^2}{\bar{n}_i^2} \tag{1}$$

berechnet werden kann.

Wir wollen zunächst zeigen, daß man, ohne das Verteilungsgesetz zu kennen, auf sehr einfachem Wege die Größe (1) berechnen kann, wenn das Gesetz der statistischen Wechselwirkung zwischen den Teilsystemen bekannt ist. Stellen wir uns zunächst auf den klassischen Standpunkt, wo eine solche Wechselwirkung überhaupt nicht existiert, dann besteht für ein beliebiges, herausgegriffenes Teilsystem eine feste Wahrscheinlichkeit $p_i$ dafür, daß sich sein Phasenpunkt gerade in der $i$-ten Zelle des Phasenraumes befindet, wobei natürlich darauf zu achten ist, daß sich diese Zelle innerhalb desjenigen Volumens des Phasenraumes befinden muß, das den vorgeschriebenen Bedingungen (gegebenes Volumen und gegebene Energie des Gesamtsystems) genügt. Die Gegenwahrscheinlichkeit nennen wir $q_i = 1 - p_i$.

Die Wahrscheinlichkeit für die Besetzungszahl $n_i$ der $i$-ten Zelle ist nach der Formel von Newton gleich

$$w(n_i) = \binom{N}{n_i} p_i^{n_i} q_i^{N - n_i}, \tag{2}$$

worin $N$ die Gesamtzahl der Teilsysteme ist, die, wie wir im folgenden stets annehmen wollen, groß gegen $n_i$ sein soll. Man beweist nach der

Schwankungstheorie leicht, daß gemäß (2) die Schwankungsgröße von $n_i$ gleich ist

$$\bar{\delta}_i^2 = \frac{1}{\bar{n}_i}. \tag{2a}$$

Der wesentliche Kern beider Entartungstheorien steckt in der Behauptung, daß entgegen der klassischen Annahme (2) die Wahrscheinlichkeit $w(n_i)$ nicht von der Komplexionenzahl der Besetzung, die durch den Faktor $\binom{N}{n_i}$ in (2) gegeben wird, abhängt, und zwar so, daß nach der Bose-Einsteinschen Theorie dieser Faktor einfach unterdrückt wird, was auf die Behauptung hinausläuft, daß alle Verteilungen der Teilsysteme über die Zellen, unabhängig von der Komplexionenzahl gleich wahrscheinlich sind, während nach der Fermi-Diracschen Theorie alle Besetzungszahlen mit Ausnahme von Null und Eins ausgeschlossen werden.

Nach Bose-Einstein haben wir also an Stelle von (2) zu setzen

$$w(n_i) = \text{const.}\, p_i^{n_i} q_i^{N-n_i} = A_i . \alpha_i^{n_i}, \tag{3}$$

worin $\alpha_i = \frac{p_i}{q_i}$, und die Konstante $A_i$ so zu bestimmen ist, daß die Bedingung

$$\sum_{n_i=0}^{N} w(n_i) = 1 \tag{4}$$

erfüllt ist.

Wir berechnen zunächst definitionsgemäß die Größen $\bar{n}_i$ und $\overline{n_i^2}$ nach

$$\bar{n}_i = \sum_0^N n_i w(n_i), \tag{5}$$

$$\overline{n_i^2} = \sum_0^N n_i^2 w(n_i). \tag{6}$$

Erstrecken wir in (4), (5) und (6) die Summation wegen des großen $N$ von Null bis Unendlich, so erhalten wir mit Benutzung von (3)

$$\bar{n}_i = \frac{\sum_0^\infty \alpha_i^{n_i} . n_i}{\sum_0^\infty \alpha_i^{n_i}} = \frac{\alpha_i}{1-\alpha_i}, \tag{7}$$

$$\overline{n_i^2} = \frac{\sum_0^\infty n_i^2 \alpha_i^{n_i}}{\sum_0^\infty \alpha_i^{n_i}} = \frac{\alpha_i(1+\alpha_i)}{(1-\alpha_i)^2}. \tag{8}$$

Hieraus folgt nun wegen (1)

$$\overline{\delta_i^2} = \frac{1}{\alpha_i} = \frac{1}{\overline{n_i}} + 1\,. \tag{9}$$

Man sieht, daß gegenüber dem klassischen Fall die Schwankungsgröße um Eins größer ist, die Streuung oder Dispersion ist also hier, wie man sagt, übernormal, entsprechend dem Umstand, daß in der Tat, wie man leicht einsieht, durch die hier gebrauchte Zählweise der gleichwahrscheinlichen Fälle, die Streuung um den Mittelwert größer ist, als bei der üblichen Zählweise.

Nach Fermi-Dirac hat man an Stelle von (2) zu setzen

$$w(0) \neq 0,\; w(1) \neq 0,\; w(2) = w(3) = \cdots = w(N) = 0, \tag{10}$$

wobei die Bedingung

$$w(0) + w(1) = 1 \tag{11}$$

erfüllt sein muß. Das ergibt wieder nach der Definition

$$\overline{n_i} = \overline{n_i^2} = w(1) \tag{12}$$

und daraus nach (1)

$$\overline{\delta_i^2} = \frac{1}{w(1)} - 1 = \frac{1}{\overline{n_i}} - 1. \tag{13}$$

Vergleicht man (13) mit (3), so sieht man, daß nun $\overline{\delta_i^2}$ um Eins kleiner ist als im klassischen Falle, die Dispersion ist also hier unternormal, was darauf beruht, daß die Beschränkung der Zahlen $n_i$ auf Null und Eins eine Verminderung der Streuung von vornherein involviert.

Unsere beiden neuen Statistiken führen also zu zwei genau entgegengesetzt gleichen Abweichungen der Schwankungsgröße von ihrem klassischen Werte, was darauf schließen läßt, daß die auf den ersten Blick so heterogenen Annahmen der beiden Theorien dennoch eine innere Symmetrie besitzen müssen, die auch im Sinne der wellenmechanischen Auffassung von Ehrenfest und Uhlenbeck* als entgegengesetzte Symmetrieeigenschaften der entsprechenden Eigenfunktionen erkannt worden ist.

§ 3. Wir denken uns nun aus dem Gesamtsystem ein kleines Volumen $v$ herausgeschnitten und betrachten die Anzahl $n$ der darin enthaltenen Teilsysteme, unabhängig von ihrer Energie. Diese Zahl wird infolge der Wärmebewegung nicht konstant sein, sondern wieder um einen Mittelwert $\overline{n}$ Schwankungen ausführen, die wir als Dichteschwankungen bezeichnen können. Diese wollen wir nun berechnen.

* P. Ehrenfest und G. E. Uhlenbeck, ZS. f. Phys. **41**, 24, 1927.

Die Begrenzungen von $v$ werden aus dem $2s$-dimensionalen Phasenraum zusammen mit der Energiebedingung des Gesamtsystems ein Gebiet herausschneiden, welches $Z$ Zellen oder Zellteile enthalten soll, die wir uns mit dem Index $i$ von Null bis $Z-1$ nach steigender Energie geordnet durchnumeriert denken wollen. Ist $n_i$ die Anzahl der Teilsysteme in der $i$-ten Zelle (oder dem $i$-ten Zellteil), dann gilt

$$n = \sum_{i=0}^{Z-1} n_i, \qquad \bar{n} = \sum_{i=0}^{Z-1} \bar{n}_i. \tag{14}$$

Das mittlere Schwankungsquadrat von $n$, das gleichzeitig die Größe der Dichteschwankung ist, ergibt sich mit Benutzung von (14) zu

$$\bar{\delta}_\varrho^2 = \frac{\overline{n^2} - \bar{n}^2}{\bar{n}^2} = \frac{1}{\bar{n}^2}\left\{\overline{\left(\sum_i n_i\right)^2} - \left(\sum_i \bar{n}_i\right)^2\right\}. \tag{15}$$

Berücksichtigen wir, daß wegen der Unabhängigkeit der Zahlen $n_i$ untereinander

$$\overline{n_i \cdot n_k} = \bar{n}_i \cdot \bar{n}_k$$

ist, dann wird aus (15) wegen (1)

$$\begin{aligned}\bar{\delta}_\varrho^2 &= \frac{1}{\bar{n}^2}\left\{\sum_i \overline{n_i^2} + 2\sum_{i \lessgtr k} \bar{n}_i \cdot \bar{n}_k - \left(\sum_i \bar{n}_i\right)^2\right\} \\ &= \frac{1}{\bar{n}^2}\left\{\sum_i \bar{n}_i^2 - \sum_i \overline{n_i^2}\right\} = \frac{1}{\bar{n}^2}\sum_i \delta_i\, \bar{n}_i^2.\end{aligned} \tag{16}$$

Setzen wir hierin aus (3), (9) oder (13) für $\bar{n}_i$ ein, was offenbar auch dann zulässig ist, wenn diese Zahlen nicht die Besetzungszahlen der ganzen Zellen, sondern nur von Zellteilen sind, so erhalten wir für die Dichteschwankung die Formel

$$\bar{\delta}_\varrho^2 = \frac{1}{\bar{n}} \cdot \lambda, \tag{17}$$

worin der „Entartungsfaktor" $\lambda$ für das nicht entartete System gleich Eins und für das entartete gleich

$$\lambda = 1 \pm \frac{\sum \bar{n}_i^2}{\bar{n}} \tag{18}$$

ist, wobei, wie in der Folge immer, das obere Zeichen für die Bose-Einsteinsche, das untere Zeichen für die Fermi-Diracsche Statistik gilt.

Die klassische Formel (17) mit $\lambda = 1$, kann man natürlich auch einfacher direkt erhalten, wenn man bedenkt, daß die Zahl $n$ der in $v$ enthaltenen Teilsysteme wegen der gegenseitigen Unabhängigkeit wieder eine Schwankungsreihe mit normaler Dispersion geben muß, die einer

Formel von der Gestalt * (2) genügen und daher die Schwankungsgröße $1/\bar{n}$ besitzen muß. Sind die Teilsysteme Teilchen einer „monodispersen“ kolloiden Lösung, die aufeinander keine Kräfte ausüben, dann kann man diese Formel für die Dichteschwankung, da man die Teilchen im Mikroskop direkt sehen kann, nachprüfen und findet sie sehr gut bestätigt **.

Ist das System entartet, dann ist, je nachdem man die Bose-Einsteinsche oder die Fermi-Diracsche Entartung annimmt, die Dichteschwankung größer oder kleiner als die normale, wie nach dem Obigen zu erwarten war.

Betrachtet man nur die Schwankung der Anzahl derjenigen Moleküle, die einer bestimmten Energie $E$ oder, genauer gesagt, einem engen Energieintervall angehören, dann sind alle $n_i$ in (18) untereinander gleich, so daß wir an Stelle von (17) erhalten

$$\left(\bar{\delta_\varrho^2}\right)_E = \frac{1}{\bar{n}} \pm \frac{1}{Z}, \tag{19}$$

worin jetzt $Z$ die Anzahl der „Energiequanten“ bedeutet, in die sich die gegebene Energie $E$ zerspalten läßt.

Der Entartungsfaktor $\lambda$ läßt sich berechnen, wenn das Verteilungsgesetz $\bar{n}_i(\varepsilon_i)$ bekannt ist. Wie sich auf verschiedene Arten zeigen läßt ***, lautet dieses Gesetz

$$\bar{n}_i = \frac{1}{C \cdot e^{\frac{\varepsilon_i}{kT}} \mp 1}, \tag{20}$$

worin die Konstante $C$ aus der Bedingung

$$\sum \bar{n}_i = \bar{n}$$

zu berechnen ist, also noch von der Temperatur abhängt und $\varepsilon_i$ die durch die Zellteilung des Phasenraumes bedingten Energiestufen sind.

Wir wollen nun die Dichteschwankungen speziell für ein ideales, einatomiges Gas berechnen. Für ein solches ergibt sich, wie bekannt, für die Energieniveaus die Beziehung

$$\varepsilon_i = \frac{h^2}{2m}\left(\frac{4\pi v}{3}\right)^{-2/3} \cdot i^{2/3}, \tag{21}$$

die von der Art der verwendeten Statistik unabhängig ist. Um $\lambda$ zu bestimmen, müssen wir aus (20) und (21) in (18) einsetzen und die Summationen durchführen. Wir beschränken uns zunächst auf den Fall schwacher Entartung. Wir können dann an Stelle der Summen in (18)

---

* M. von Smoluchowski, Boltzmann-Festschrift, S. 626, 1904.

** Vgl. R. Fürth, l. c.

*** Vgl. die zitierten Arbeiten von Einstein, Fermi, Dirac u. a.

Integrale mit den Grenzen Null und Unendlich setzen. Führen wir zur Abkürzung die Größe

$$y = \frac{h^3}{(4\pi m k T)^{3/2}} \cdot \frac{\bar{n}}{v} \tag{22}$$

ein und treiben die Näherung bis zu den Gliedern erster Ordnung in $y$, so erhalten wir nach einfacher Rechnung

$$\bar{n} = \sum_i \bar{n}_i = \frac{\bar{n}}{2^{3/2} C \cdot y} \pm \frac{\bar{n}}{8\, C^2 y},$$

und hieraus

$$\frac{1}{C} = 2^{3/2} \cdot y\,(1 \mp y). \tag{23}$$

Ferner wird

$$\sum \bar{n}_i^2 = \frac{\bar{n}}{8\, C^2 y}.$$

Setzen wir hierin für $C$ aus (23) ein, so erhalten wir nach (18) das gesuchte $\lambda$

$$\lambda = 1 \pm y. \tag{24}$$

Im entgegengesetzten Grenzfall sehr starker Entartung, das heißt so tiefen Temperaturen, daß die Größen $\frac{\varepsilon_i}{k T}$ sehr groß gegen Eins werden, muß im Einsteinschen Falle jedenfalls $C \gg 1$ sein, da alle $n_i$ positiv sein müssen, und daher sind alle $n_i$ gegen $n_0$ verschwindend klein und können in den Summationen vernachlässigt werden. Es wird also $\frac{\sum \bar{n}_i^2}{\bar{n}} = \bar{n}$ und

$$\bar{\delta}_\varrho^2 = \frac{1}{\bar{\bar{n}}} + 1 \sim 1, \tag{25}$$

wie es gemäß (9) auch sein muß, da nunmehr fast alle Moleküle in der nullten Zelle liegen.

Im Fermischen Falle hingegen muß, da alle $n_i$ kleiner als Eins sind, um der Bedingung $\sum \bar{n}_i = \bar{n}$ Genüge zu leisten, $C$ nahe an Null sein, so daß alle $n_i$ mit niedrigem $i$ nahe an 1 und daher $\frac{\sum \bar{n}_i^2}{\bar{n}} \sim 1$ wird. $\lambda$ geht also für extrem große Entartung gegen Null, die Dichteschwankung wird dann also ebenfalls gleich Null, was sehr anschaulich die Wirkung des der Statistik zugrunde liegenden Pauliverbotes widerspiegelt, nach dem bei tiefen Temperaturen alle niedrigen Energieniveaus gerade einfach besetzt sein müssen, in Analogie zum Zustand eines „unangeregten“ Atoms.

§ 4. Aus denselben Gründen, wie die Dichte, wird auch die Energie $E$ der in $v$ enthaltenen Teilsysteme zeitlich nicht konstant sein, sondern um einen Mittelwert $\overline{E}$ unregelmäßig schwanken. Um die Größe der Energieschwankung zu berechnen, gehen wir von den Beziehungen

$$E = \sum \varepsilon_i n_i, \quad \overline{E} = \sum_i \varepsilon_i \overline{n}_i \tag{26}$$

aus und erhalten analog zu den Entwicklungen des § 3, die zur Formel (16) führten, hierfür

$$\begin{aligned} \overline{\delta_E^2} = \overline{\left(\frac{E - \overline{E}}{\overline{E}}\right)^2} = \frac{\overline{E^2} - \overline{E}^2}{\overline{E}^2} = \frac{1}{\overline{E}^2} \sum_i \delta_i^2 \varepsilon_i^2 \overline{n}_i^2 \\ = \frac{1}{\overline{E}^2} \left(\sum_i \varepsilon_i^2 \overline{n}_i \pm \sum_i \varepsilon_i^2 \overline{n}_i^2\right), \end{aligned} \tag{27}$$

was wieder so aufzufassen ist, daß der zweite Term in der Klammer für den klassischen Fall verschwindet und die beiden Vorzeichen für die beiden von uns betrachteten Statistiken gelten.

Betrachtet man wieder, wie in § 3, nur die Energieschwankung derjenigen Teilsysteme, die einem bestimmten engbegrenzten Energieintervall angehören, so daß alle $\overline{n}_i$ und $\varepsilon_i$ untereinander gleich werden, dann wird aus (27) wiederum (19). In der Tat ist die Formel (19) in der Literatur bereits wiederholt für diese speziellen Energieschwankungen angegeben worden*.

Zur Berechnung der allgemeinen Energieschwankungen muß man die Summationen in (27) mit Benutzung von (20) und dem entsprechenden Ausdruck für die Energiestufen ausführen.

Wir wollen wiederum als Spezialfall ein ideales Gas betrachten, und zwar zunächst bei schwacher Entartung. Wir haben dann für $\varepsilon_i$ die Formel (21) heranzuziehen und erhalten mit Benutzung von (24)

$$\overline{E} = \sum_i \varepsilon_i \overline{n}_i = \frac{3 \overline{n} k T}{2} \left(1 \mp \frac{y}{2}\right), \tag{28}$$

in Übereinstimmung mit den bekannten Formeln der Gasentartungstheorien**. Ferner erhalten wir nach derselben Methode

$$\sum \varepsilon_i^2 \overline{n}_i = \frac{15}{4} \overline{n} (kT)^2 \left(1 \mp \frac{3}{4} y\right),$$

$$\sum \varepsilon_i^2 \overline{n}_i^2 = \frac{15}{4} \overline{n} (kT)^2 \cdot \frac{y}{4}$$

---

* U. a. A. Einstein, Berl. Ber. 1925, S. 9.

** Vgl. die zitierten Arbeiten von Einstein und Fermi.

und hieraus durch Einsetzen in (27)

$$\bar{\delta}_E^2 = \frac{15}{4} \frac{\bar{n}}{\bar{E}^2} (k T)^2 \left(1 \mp \frac{y}{2}\right). \tag{29}$$

Setzen wir hierfür $\overline{E}$ aus (28) ein, so ergibt sich die Formel

$$\bar{\delta}_E^2 = \frac{5}{2} \frac{k T}{\overline{E}}, \tag{30}$$

die für das entartete Gas genau so lautet wie für das nichtentartete Gas.

Durch nochmaliges Einsetzen aus (28) in (30) bringt man $\bar{\delta}_E^2$ auf die Gestalt

$$\bar{\delta}_E^2 = \frac{5}{3} \frac{1}{\bar{n}} \cdot \lambda', \tag{31}$$

worin der Entartungsfaktor $\lambda'$ für das nichtentartete Gas gleich Eins und für das entartete Gas gleich

$$\lambda' = 1 \pm \frac{y}{2} \tag{32}$$

ist.

Im Grenzfall extrem starker Entartung verschwinden im Bose-Einsteinschen Falle in den Summen von (27) wegen $\varepsilon_0 = 0$ die Glieder $i = 0$, und die Glieder $i = 2, 3 \ldots$ sind gegen $i = 1$ vernachlässigbar klein, so daß sich (27) auf

$$\frac{1}{\bar{n}_1} + 1 \sim e^{\frac{\varepsilon_1}{k T}}$$

reduziert. Dies nimmt bei der Annäherung an den absoluten Nullpunkt unbegrenzt zu, so daß also die Energieschwankung im absoluten Nullpunkt selbst unendlich groß wird, entsprechend dem Umstand, daß das Einsteinsche Gas keine Nullpunktsenergie besitzt.

Im Fermi-Diracschen Falle werden in (27) alle $\bar{n}_i$ gleich Eins und daher

$$\bar{\delta}_E^2 = 0,$$

was wiederum die am Schlusse von § 3 erwähnte Bedeutung hat.

§ 5. Die Energieschwankungen (27) kann man sich aus zwei Ursachen entstanden denken, nämlich erstens dadurch, daß die Anzahl $n$ der in $v$ enthaltenen Teilsysteme und damit auch die Energie in $v$ schwankt, und zweitens dadurch, daß bei konstantem $n$ durch verschiedene Verteilung der Teilsysteme über die Zellen Energieschwankungen hervorgerufen werden. Die ersteren Schwankungen sind offenbar identisch mit den Dichteschwankungen und werden formelmäßig durch (17) und (18)

gegeben; die letzteren, die wir „isopyknische Energieschwankungen" nennen und mit $(\bar{\delta}_E^2)_\varrho$ bezeichnen wollen, können wir folgendermaßen berechnen.

Soll $n$ konstant sein, dann muß für jede mögliche Werteverteilung der $n$ gelten

$$\sum_i n_i - \bar{n} = 0. \tag{33}$$

Wir können diesen Umstand bei der Berechnung von $(\bar{\delta}_E^2)_\varrho$ berücksichtigen, indem wir den Ausdruck (33) mit einer willkürlichen Konstanten $-a$ multipliziert zu $E = \sum_i \varepsilon_i n_i$ hinzufügen und nun die Mittelbildung ohne Rücksicht auf (33) wie in § 4 ausführen. Wir finden so

$$(\bar{\delta}_E^2)_\varrho = \frac{1}{\bar{E}^2}\{\overline{[\sum_i(\varepsilon_i - a)\, n_i + a\,\bar{n}]^2} - \bar{E}^2\} = \frac{1}{\bar{E}^2}\{\sum_i (\varepsilon_i - a)^2\,\overline{n_i^2}$$

$$+ 2\sum_{ik}(\varepsilon_i - a)(\varepsilon_k - a)\,\bar{n}_i\,\bar{n}_k - (\bar{E} - \bar{n}\,a)^2\}$$

$$= \frac{1}{\bar{E}^2}\{\sum_i (\varepsilon_i - a)^2\,(\overline{n_i^2} - \bar{n}_i^2) + \sum_i (\varepsilon_i - a)\,\bar{n}_i^2 - (\bar{E} - \bar{n}\,a)^2\},$$

also schließlich

$$(\bar{\delta}_E^2)_\varrho = \frac{1}{\bar{E}^2}\sum_i (\varepsilon_i - a)^2\,\bar{\delta}_i^2\,\bar{n}_i^2. \tag{34}$$

Denkt man sich in (34) alle $\varepsilon_i$ einander gleich, daher gleich $\frac{\bar{E}}{\bar{n}}$ gesetzt, so verwandelt sich dieser Ausdruck in

$$\frac{1}{\bar{E}^2}\left(\frac{\bar{E}}{\bar{n}} - a\right)^2 \sum_i \bar{\delta}_i^2\,\bar{n}_i^2, \tag{35}$$

ist also bis auf einen konstanten Faktor gemäß (16) gleich der Dichteschwankung und muß daher wegen des konstant gehaltenen $n$ verschwinden. Da jedoch die Summe in (35) wesentlich positiv ist, kann dies nur dann geschehen, wenn man die willkürliche Konstante $a = \frac{\bar{E}}{\bar{n}}$ setzt. Setzen wir diesen Wert von $a$ in (34) ein, so erhalten wir mit Berücksichtigung von (9) bzw. (13)

$$(\bar{\delta}_E^2)_\varrho = \frac{1}{\bar{E}^2}\sum_i\left(\varepsilon_i - \frac{\bar{E}}{\bar{n}}\right)^2 \bar{\delta}_i^2\,\bar{n}_i^2 = \bar{\delta}_E^2 - \bar{\delta}_\varrho^2 \pm \frac{2}{\bar{n}}\left(\frac{\sum \bar{n}_i^2}{\bar{n}} - \frac{\sum \varepsilon_i\,\bar{n}_i^2}{\bar{E}}\right). \tag{36}$$

Aus (36) sieht man zunächst, daß nur im Falle verschwindender Entartung die totale Energieschwankung sich additativ aus der Dichteschwankung und der isopyknischen Energieschwankung zusammensetzt, während im Entartungsfall noch ein Korrekturglied hinzutritt, was auf den Umstand zurückzuführen ist, daß dann zwischen den Teilsystemen eben statistische Abhängigkeit besteht.

Wenden wir auch diese Formel als Spezialfall auf das ideale Gas an, so finden wir für schwache Entartung auf dem früher benutzten Wege leicht

$$\frac{\sum_i \varepsilon_i \overline{n}_i^2}{\overline{E}} = \frac{y}{2}$$

und dies zusammen mit dem bereits früher berechneten Ausdruck für $\frac{\sum \overline{n}_i^2}{\overline{n}}$ ergibt für das Korrektionsglied in (36)

$$\pm \frac{y}{\overline{n}}. \tag{37}$$

Setzt man außerdem noch für $\overline{\delta_E^2}$ aus (31) und (32) und für $\overline{\delta_\varrho^2}$ aus (16) und (17) ein, so erhält man schließlich

$$(\overline{\delta_E^2})_\varrho = \frac{2}{3\,\overline{n}} \cdot \lambda'', \tag{38}$$

worin der auftretende Entartungsfaktor $\lambda''$ gegeben ist durch

$$\lambda'' = 1 \pm \frac{5}{4} y. \tag{39}$$

Für extrem große Entartung geht, wie man aus (36) absieht, das Korrektionsglied im Bose-Einsteinschen Falle gegen 2 und im Fermi-Diracschen Falle gegen 0, so daß im ersteren Falle $(\overline{\delta_E^2})_\varrho$ bei Annäherung an den absoluten Nullpunkt unendlich groß wird, im letzteren Falle jedoch verschwindet, wie wir es nach den vorhergehenden Erörterungen zu erwarten hatten.

Da $\frac{\overline{n}_i}{\overline{n}}$ offenbar die Wahrscheinlichkeit dafür ist, daß ein beliebiges herausgegriffenes Teilsystem gerade in der $i$-ten Zelle aufgefunden wird, gilt für den Mittelwert der Energie und des Energiequadrates eines einzelnen Teilsystems

$$\overline{\varepsilon} = \sum_i \frac{\varepsilon_i \overline{n}_i}{\overline{n}} = \frac{\overline{E}}{\overline{n}}, \qquad \overline{\varepsilon^2} = \sum_i \frac{\varepsilon_i^2 \overline{n}_i}{\overline{n}} \tag{40}$$

und daher für das mittlere Energieschwankungsquadrat desselben

$$\bar{\delta}_\varepsilon^2 = \frac{\overline{\varepsilon^2} - \bar{\varepsilon}^2}{\bar{\varepsilon}^2} = \sum_i \frac{\varepsilon_i^2 \bar{n}_i}{\bar{E}^2} \cdot \bar{n} - 1$$

$$= \left\{ (\bar{\delta}_E^2)_\varrho \mp \frac{1}{\bar{E}^2} \sum_i (\varepsilon_i - \bar{\varepsilon})\, \bar{n}_i^2 \right\} \bar{n}. \qquad (41)$$

Für verschwindende Entartung gilt, wie man sieht, die einfache Beziehung

$$(\bar{\delta}_E^2)_\varrho = \frac{\bar{\delta}_\varepsilon^2}{\bar{n}}, \qquad (42)$$

die nichts anderes ausdrückt, als daß das Energieschwankungsquadrat von $n$ Teilsystemen $\frac{1}{n}$-mal so groß ist wie das eines einzigen Teilsystems, was der bekannten Formel der Fehlertheorie analog ist. Für das entartete System gilt diese Beziehung jedoch nicht, es zeigt sich vielmehr nach (41), daß die isopyknische Dichteschwankung im Einsteinschen Falle stets größer, im Fermischen stets kleiner ausfällt als nach Formel (42), was wiederum auf die statistische Abhängigkeit der Teilsysteme voneinander zurückzuführen ist.

Berechnet man sich die Summe (40) für ein schwach entartetes Gas analog zu dem früheren Vorgang, so findet man

$$\bar{\delta}_\varepsilon^2 = \frac{2}{3}\left(1 \pm \frac{5}{8} y\right), \qquad (43)$$

was also in der Tat der Relation (42) nicht genügt.

§ 6. Wir können noch auf einem anderen Wege, als dem in vorstehenden Paragraphen begangenen, zur Berechnung der Schwankungserscheinungen gelangen, der dem in der klassischen statistischen Mechanik benutzten analog ist. Der Vorgang dortselbst ist bekanntlich der folgende:

Sind $q_1 \ldots q_s$ die Koordinaten und $p_1 \ldots p_s$ die Impulse eines Systems, dessen Schwankungen wir beobachten und das sich in thermisch-statistischem Gleichgewicht mit einem „Temperaturbad" von der Temperatur $T$ befindet, dann ist die Wahrscheinlichkeit eines bestimmten Mikrozustandes $W(q_1 \ldots q_s, p_1 \ldots p_s)\, dq_1 \ldots dp_s$, der dadurch definiert ist, daß sich Koordinaten und Impulse innerhalb gewisser infinitesimaler Gebiete befinden, nach dem bekannten Satze von Boltzmann und Einstein* gleich

$$W(q_1, \ldots p_s)\, dq_1 \ldots dp_s = A \cdot e^{-\frac{E(q_1 \ldots p_s)}{kT}}\, dq_1 \ldots dp_s, \qquad (44)$$

* L. Boltzmann, Gastheorie. A. Einstein, Ann. d. Phys. 9, 417, 1902; 11, 170, 1903.

worin $E$ die Energie des Systems und $A$ eine Konstante ist, die sich aus der Bedingung bestimmt, daß das Integral von (44) über alle Werte der $q$ und $p$ gleich Eins sein muß.

Ist nun $x(q_1 \ldots p_s)$ ein an dem System beobachtbarer makroskopischer Parameter und steht das System unter der Wirkung von äußeren Kräften, dann wird $x$ unter der Wirkung dieser Kräfte eine bestimmte Gleichgewichtslage $x_0$ annehmen, die aber nicht genau eingehalten wird, da das System infolge der Wärmebewegung unregelmäßige Schwankungen um diese Gleichgewichtslage ausführen wird. Man kann mit Hilfe von (44) die Wahrscheinlichkeit dafür berechnen, daß der Parameter $x$ in einem beliebig herausgegriffenen Zeitpunkt einen Wert annimmt, der zwischen $x$ und $x + dx$ liegt. Ist das System so beschaffen, daß bei Aufhebung dieser äußeren Kräfte alle Lagen von $x$ gleich wahrscheinlich werden, wie dies in vielen Problemen der Fall ist, dann ist diese Wahrscheinlichkeit gleich*

$$W(x)\,dx = \text{Const.}\, e^{-\frac{\chi(x)}{kT}}\,dx, \tag{45}$$

wenn $\chi(x)$ die Arbeit ist, die man gegen die äußeren Kräfte aufwenden muß, um das System künstlich aus der Gleichgewichtslage $x_0$ in die Lage $x$ zu bringen, und die Konstante sich wieder aus der Bedingung bestimmt, daß das Integral von (45) über alle Werte von $x$ gleich Eins sein muß.

In (44) kann $E$ gemäß der klassischen Auffassung kontinuierlich alle möglichen Werte annehmen. Der Ersatz der klassischen Theorie durch die Quantentheorie ändert, sofern die Boltzmannsche Statistik beibehalten wird, an der Gestalt von (44) und daher auch von (45) nichts, nur daß jetzt $E$ nicht mehr kontinuierlich alle Werte annehmen kann, sondern nur gewisse diskrete Energiestufen. Führen wir nun auch noch an Stelle der Boltzmannschen die Bose-Einsteinsche oder die Fermi-Diracsche Statistik ein, so tritt offenbar an die Stelle von (44) die zu (29) analoge Formel

$$W(q_1 \cdots p_n) = \frac{1}{C\, e^{\frac{E(q_1 \ldots p_s)}{kT}} \mp 1}. \tag{46}$$

Wir wollen nun annehmen, daß die Anzahl $s$ der Freiheitsgrade unseres Systems sehr groß ist. Das ist stets der Fall, wenn das System sich beobachten läßt, da ja jedes beobachtbare System noch aus sehr vielen Molekülen oder Atomen besteht. Es liegen dann die Energiestufen

* A. Einstein, Ann. d. Phys. **17**, 549, 1905.

des Systems außerordentlich dicht aneinander*. Man sieht leicht ein, daß als Folge hiervon $C$, wenn es sich nicht um extrem tiefe Temperaturen handelt (die noch klein gegen die Entartungstemperatur der molekularen Bestandteile unseres Systems sein müßten), so groß sein wird, daß der Entartungssummand Eins im Nenner von (46) für alle in Betracht kommenden Fälle vernachlässigbar ist und sich außerdem $E$ so gut wie stetig verändert. Wir können daher auch dann, wenn die neue Quantenstatistik gilt, für Systeme mit vielen Freiheitsgraden ohne weiteres mit (44) an Stelle von (46) in allen in Betracht kommenden Fällen rechnen und daher für die Schwankungen von $x$ mit der Formel (45) operieren.

Wir machen nun von den obigen Überlegungen Gebrauch, indem wir als System ein kleines Volumen $v$ eines Gases benutzen, es also mit einem der „Teilsysteme" der vorangehenden Paragraphen zusammenfallen lassen. Wir können dann aus (45) die Schwankungsgröße der mechanisch-thermodynamischen Parameter des Gases, nämlich der Dichte, der Energie, des Druckes und der Temperatur berechnen und erhalten hierfür nach bekanntem Vorgang** die folgenden Formeln:

$$\overline{\delta_\varrho^2} = -\frac{1}{v^2}\,\frac{kT}{\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T}, \tag{47}$$

$$(\overline{\delta_E^2})_\varrho = \frac{kT}{\overline{E}^2}\left(\frac{\partial \overline{E}}{\partial T}\right)_v, \tag{48}$$

$$\overline{\delta_p^2} = \frac{kT}{\overline{p}^2}\left\{-\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T + \frac{T}{\frac{\partial \overline{E}}{\partial T}}\cdot\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v^2\right\}, \tag{49}$$

$$\overline{\delta_T^2} = \frac{k}{\left(\frac{\partial \overline{E}}{\partial T}\right)_v}. \tag{50}$$

* Besteht z. B. das System aus $s/3$ Gasmolekülen mit je drei Freiheitsgraden, dann kann jedes von ihnen irgend einen der Energiewerte $\varepsilon_i$ ($i = 0$ bis $Z$) aus (22) annehmen, so daß die Anzahl der Energiestufen des Systems von der Größenordnung $Z^s$ wird, während die mittlere Energie $E$ nur $s$mal so groß ist als $\bar{\varepsilon}$.

** Vgl. z. B. R. Fürth, Schwankungserscheinungen in der Physik, dortselbst auch weitere Literaturangaben. Den Formeln (47) bis (50) entsprechen dort die Formeln (68), (73), eine unbezeichnete Formel auf S. 58, 4. Zeile von oben und (71). Die Bezeichnungsweise ist dort auch etwas abweichend, da dort mit $v$ das Molvolumen, hier das wirkliche Volumen des Systems bezeichnet wird, das dort $\Delta v$ heißt.



Sind die Energie und der Druck als Funktionen von $v$ und $T$ bekannt, so erhält man durch Einführung dieser Funktionen in die obigen Formeln die gesuchte Schwankungsgröße für beliebige reale und ideale Gase und Flüssigkeiten. Nach dem Obigen können wir sie auch benutzen, um die Schwankungen eines entarteten idealen Gases zu berechnen, wenn wir an Stelle der Ausdrücke, welche die alte Gastheorie für Energie und Druck eines idealen Gases liefert, die aus der neuen Gastheorie folgenden Ausdrücke für das entartete Gas benutzen.

Wir führen die Berechnung zunächst in erster Näherung für ein schwach entartetes Gas durch. Wir haben dann für $\overline{E}$ und $p$ die folgenden Ausdrücke zu benutzen*:

$$\overline{E} = \frac{3}{2}\,\bar{n}\,k\,T\,(1 \mp y/2), \tag{51}$$

$$p\,v = \frac{2}{3}\,\overline{E} = \bar{n}\,k\,T\,(1 \mp y/2). \tag{52}$$

Setzen wir dies in (47) bis (50) ein, so erhalten wir für die Dichteschwankung

$$\overline{\delta_\varrho^2} = \frac{1}{\bar{n}}\,(1 \pm y), \tag{53}$$

in genauer Übereinstimmung mit (17) und (24), für die isopyknische Energieschwankung

$$\overline{(\delta_E^2)_\varrho} = \frac{2}{3\,\bar{n}}\left(1 \pm \frac{5}{4}\,y\right), \tag{54}$$

wiederum in Übereinstimmung mit (38) und (39), für die Druckschwankung

$$\overline{\delta_p^2} = \frac{5}{3\,\bar{n}}\,(\pm\, y/2) \tag{55}$$

und für die Temperaturschwankung

$$\overline{\delta_T^2} = \frac{2}{3\,\bar{n}}\,(1 \pm y/4). \tag{56}$$

Da auch für das entartete Gas nach (52) die Gleichung $p\,v = 2/3\,.\,\overline{E}$ exakt gilt, folgt, daß sich die Druckschwankung als Superposition der Dichteschwankung und der isopyknischen Energieschwankung in derselben Weise ergeben muß, wie die Schwankung der totalen Energie. Der Ausdruck (55) muß also unverändert auch für die totale Energieschwankung $\overline{\delta_E^2}$ gelten, was in der Tat mit unseren Resultaten im Einklang ist, da (55) mit (31) und (32) identisch ist.

Für extrem starke Entartung können wir, wie die obigen Überlegungen beweisen, Formel (45) nicht mehr benutzen und daher werden

---

* Siehe die zitierten Arbeiten von Einstein und Fermi.

auch die Formeln (47) bis (50) nicht mehr anwendbar. Wir können zwar gemäß den von Fermi angegebenen Entwicklungen für $E$ und $p$ für sehr starke Entartung sehen, daß auch nach (47) und (48) die Dichte- und Energieschwankung bei Annäherung an den absoluten Nullpunkt gegen Null geht, wir können jedoch nicht erwarten, daß die Zahlenwerte dieser Schwankungen durch die Formeln in der Nähe von $T = 0$ auch nur annähernd richtig wiedergegeben werden. In diesem Falle muß man vielmehr auf die Formeln (17), (18), (27) und (36) zurückgehen, die unter allen Umständen exakt bleiben.

Wir können hieran noch eine wichtige Bemerkung knüpfen. Es ist bekanntlich nicht ohne weiteres möglich, aus experimentellen Beobachtungen an Gasen, in der Nähe von $T = 0$, zu entscheiden, ob und in welcher Richtung sie entartet sind, da ja jede Abweichung von den idealen Gasgesetzen stets auch dahin gedeutet werden kann, daß das Gas bei dieser Temperatur eben kein ideales Gas mehr ist, indem sich schon Kräfte zwischen den Molekülen oder das Eigenvolumen derselben bemerkbar machen. Bei dieser Sachlage erscheint es zweifelhaft, ob es überhaupt prinzipiell möglich ist, zwischen den beiden Möglichkeiten — Gasentartung oder Abweichung vom idealen Gaszustand — durch solche Messungen zu entscheiden, obschon die Entartungserscheinungen nach den beiden besprochenen Theorien nicht unbeträchtlich und sicher meßbar sein müßten.

Nun sahen wir oben, daß die Formeln (47) bis (50) die Schwankungsgröße eines realen Gases wiedergeben und auch die eines idealen entarteten Gases, wenn die Entartung schwach ist. Ist sie dagegen stark, dann sind diese Formeln, wie wir gezeigt haben, falsch, das heißt sie liefern nicht die beobachteten Schwankungen, wenn man in sie die beobachteten Werte von Druck, Dichte, Energie usw. einsetzt. Würde es also gelingen, in einem idealen Gas, etwa Helium, in der Nähe des absoluten Nullpunktes gleichzeitig die Zustandsgrößen und ihre Schwankungen zu beobachten, so könnte man mit Sicherheit entscheiden, ob das Gas entartet ist oder nicht, da im letzteren Falle die Formeln (47) bis (50) erfüllt sein müßten, im ersteren Falle jedoch ungültig wären. Auch die Richtung, nach der die Entartung geht, müßte sich so feststellen lassen und daher auch eine Entscheidung zwischen der Bose-Einsteinschen und der Fermi-Diracschen Statistik fällen lassen. Da man bekanntlich aus der Beobachtung des Opaleszenzlichtes nach den Theorien von Smoluchowski, Einstein und anderen auf die Dichteschwankungen schließen kann, wäre die obige Entscheidung durch die verhältnismäßig einfache Messung des Opaleszenzlichtes eines solchen Gases möglicherweise zu treffen.

# Zur Theorie des magnetischen Elektrons. I.

Von **D. Iwanenko** und **L. Landau** in Leningrad.

(Eingegangen am 8. März 1928.)

**An Stelle der gewöhnlichen Schrödingerschen Wellenfunktion wird eine Reihe von antisymmetrischen Tensoren verschiedenen Ranges $\psi_{ikl\ldots}$ eingeführt. Es gelingt auf diese Weise ohne jede Annahme über Rotation relativistisch invariante Gleichungen aufzustellen, welche die geforderten Effekte von selbst ergeben. Zum Schluß wird gezeigt, wie eine Verallgemeinerung auf den Fall beliebig vieler Freiheitsgrade erhalten werden kann.**

1. Einleitung. Viele experimentelle Tatsachen, vorwiegend aus dem Gebiet der Spektroskopie, führen, wie bekannt, mit Notwendigkeit zu dem Resultat, daß dem Elektron ein zusätzliches magnetisches Moment angehört. Goudsmit und Uhlenbeck versuchten diese eigenartige Erscheinung mittels der Abänderung des gewöhnlichen Elektronenmodells zu erklären; sie glaubten nämlich, daß wir es mit einer Rotation des Elektrons zu tun haben. Da die entsprechende Quantenzahl zwei Werte annehmen kann, so ist ersichtlich, daß diese Rotation halbzählig gequantelt werden muß. Das steht aber im entschiedenen Widerspruch mit der Wellenmechanik, welche für alle rotierenden Körper unbedingt eine ganzzählige, den Ruhezustand einschließende Quantelung ergibt. Auch die weitere Entwicklung der Quantentheorie der Elektronenrotation führte zu Widersprüchen. Um zum richtigen Werte der Termaufspaltung zu gelangen, mußte an Stelle der magnetischen Kraft nicht der entsprechende relativistische Ausdruck $\mathfrak{H} + \frac{1}{c}[\mathfrak{E}\mathfrak{v}]$, sondern $\mathfrak{H} + \frac{1}{2c}[\mathfrak{E}\mathfrak{v}]$ gesetzt werden, was vom Standpunkt der Rotationsvorstellungen wohl unverständlich erscheint. Die Versuche von Frenkel* und Thomas**, diese Hälfte auf Grund einer Zeitmittelung abzuleiten, können nicht als genügend angesehen werden, da die Hälfte im Energieausdruck nicht auftritt. Es gelang zwar Darwin***, mittels Einführung außer eines Skalars noch eines $\psi$-Vektors die richtigen Gleichungen aufzustellen, doch blieben auch bei ihm die Koeffizienten unbegründet, und die relativistische Invarianz wurde nicht erreicht. Dasselbe betrifft, natürlich, auch die Quarternionenmethode von Jordan****.

---

* J. Frenkel, ZS. f. Phys. **37**, 243, 1926.

** L. H. Thomas, Phil. Mag. **3**, 1, 1927.

*** C. G. Darwin, Proc. Roy. Soc. (A) **116**, 227, 1927.

**** P. Jordan, ZS. f. Phys. **44**, 1, 1927.

Es scheint daher, daß das magnetische Moment des Elektrons nichts mit einer Rotation zu tun hat, sondern eine Erscheinung darstellt, welche ihren Ursprung viel tiefer im Wesen der Dinge findet. Wir hoffen gezeigt zu haben, daß dieser „$R$-Effekt“ wirklich aus sehr allgemeinen wellenmechanischen Vorstellungen abgeleitet werden kann und keineswegs eine spezielle Eigenschaft des Elektrons bildet. Das Verhalten des magnetischen Moments des Elektrons zum mechanischen hat keinen elektrodynamischen, sondern einen quantenhaften Charakter.

Zuletzt möchten wir noch erwähnen, daß auch Dirac* in einer jüngst erschienenen Arbeit das Problem von demselben Ausgangspunkt aus behandelt. Beide Theorien scheinen, abgesehen von der völligen Verschiedenheit der Methoden und Gleichungen, äquivalent zu sein. Ihr genauerer Zusammenhang ist jedoch für uns unklar. Die Diracsche Theorie ist im Gegensatz zur unsrigen wohl schwer auf Mehrelektronenprobleme anwendbar.

2. Wir wollen nun zur Aufstellung der invarianten Wellengleichungen für den $R$-Effekt übergehen. Es entsteht die Grundfrage, was für Größen als Wellenfunktionen zu wählen sind. Wie ersichtlich, genügt ein einziger Skalar $\psi$ gewiß nicht, da wir dann keine Termaufspaltung erhalten. Daher müssen noch andere tensorielle Größen eingeführt werden. Es scheint natürlich (daran erinnert auch das Beispiel des elektromagnetischen Feldes), nur antisymmetrische Tensoren zu gebrauchen. (Die Antisymmetrie soll sich dabei auf jedes Paar von Indizes beziehen.) Es wäre aber nicht sachgemäß, uns auf eine bestimmte Ordnung zu beschränken; wie weitere Überlegungen zeigen, müssen vielmehr alle möglichen antisymmetrischen Tensoren konstruiert werden. Für unsere vier Dimensionen ist offenbar die höchstmögliche Ordnung eines antisymmetrischen Tensors gleich vier.

Um die gewünschten Gleichungen aufzustellen, greifen wir zu den Methoden der gewöhnlichen Wellenmechanik. Von diesen wählen wir die Methode der Lagrangeschen Funktion, weil diese am einfachsten auch die Grundgrößen der Theorie, wie z. B. den „Stromvektor“, „Energietensor“ u. a., ergibt. Die fundamentale Rolle spielt dabei der dem Geschwindigkeitsvektor $u_k = \frac{1}{mc}\left(p_k - \frac{e}{c}\varphi_k\right)$ entsprechende Operator $u_k = \frac{1}{mc}\left(\frac{h}{c}\nabla_k - \frac{e}{c}\varphi_k\right)$** ($\varphi_k$ = Viererpotential des äußeren elektro-

* P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. (A) **117**, 610, 1928.

** $h$ bezeichnet die durch $2\pi$ dividierte Plancksche Konstante.

magnetischen Feldes). Er genügt, wie bekannt, allein ohne Heranziehen anderer Operatoren zur Aufstellung der Gleichungen.

Denken wir uns die Größe $u_k$ nicht als Operator, sondern als einen einfachen Vektor, so darf die Lagrangesche Funktion als einfache Funktion der $\psi_{ikl\ldots}$, $\overline{\psi}_{ikl\ldots}$* und $u_k$ konstruiert werden. Um bei Variationen lineare Gleichungen zu erhalten, müssen wir von einem (in $\psi$ und $\overline{\psi}$) bilinearen Ausdruck ausgehen. Aus $\psi$, $\overline{\psi}$ und $u$ wollen wir nur folgende Skalare bilden**:

$$\psi^{(N)}_{abc\ldots}\,\overline{\psi}^{(N)}_{abc\ldots},$$

$$u_a\,\psi^{(N+1)}_{abc\ldots}\,\overline{\psi}^{(N)}_{bc\ldots}$$

und konjugiert komplex:

$$u_a\,\overline{\psi}^{(N+1)}_{abc\ldots}\,\psi^{(N)}_{bc\ldots}.$$

[$(N)$ bezeichnet die Ordnung des Tensors $\psi$. Die Summation wird nur auf wesentlich verschiedene Glieder erstreckt; d. h. die Kombinationen, welche durch Vertauschung der Indizes entstehen, werden nicht mitgerechnet. Z. B. ist $\psi^{(2)}_{ab}\,\overline{\psi}^{(2)}_{ab} = \frac{1}{2}\sum\limits_a\sum\limits_b \psi^{(2)}_{ab}\,\overline{\psi}^{(2)}_{ab}$.] Die Forderung, beim Grenzübergang die Relation der klassischen Mechanik

$$u^2 + 1 = 0$$

zu bekommen, führt uns, wenn wir noch die Realität berücksichtigen, mit Notwendigkeit zu folgenden Werten der Koeffizienten:

$$L = \mathop{\mathsf{S}}_{N} (-1)^N \left\{ \psi^{(N)}_{abc\ldots}\,\overline{\psi}^{(N)}_{abc\ldots} + u_a\,\psi^{(N+1)}_{abc\ldots}\,\overline{\psi}^{(N)}_{bc\ldots} + u_a\,\overline{\psi}^{(N+1)}_{abc\ldots}\,\psi^{(N)}_{bc\ldots} \right\}.$$

In der Operatorform ist offenbar

$$L = \mathop{\mathsf{S}}_{N} (-1)^N \Big\{ \psi^{(N)}_{abc\ldots}\,\overline{\psi}^{(N)}_{abc\ldots} + \overline{\psi}^{(N)}_{bc\ldots}\,(u_a\,\psi^{(N+1)}_{abc\ldots}) + \psi^{(N)}_{bc\ldots}\,(\overline{u}_a\,\overline{\psi}^{(N+1)}_{abc\ldots}) \Big\}. \tag{1}$$

Diese Funktion wollen wir zuerst für die Gewinnung der Wellengleichungen benutzen. Die Variation nach $\overline{\psi}^{(N)}$ ergibt:

$$\psi^{(N)}_{ik\ldots} + u_a\,\psi^{(N+1)}_{aik\ldots} - (u_\alpha\,\psi^{(N-1)}_{\beta\gamma\ldots})_{ik\ldots} = 0. \tag{2}$$

(Die griechischen Indizes $\alpha\beta\gamma\ldots$ bezeichnen, daß aus dem entsprechenden Ausdruck ein antisymmetrischer Tensor gebildet wird. Z. B. ist $(u_\alpha\,\psi_{\beta\gamma})_{ikl} = u_i\psi_{kl} + u_k\psi_{li} + u_l\psi_{ik}$, $(u_\alpha\,\psi_\beta)_{ik} = u_i\psi_k - u_k\psi_i$). Die aufgeschriebenen Gleichungen (2) sollen die gewöhnliche Schrödingersche ersetzen. Wie wir später zeigen werden, enthalten sie in der Tat die Lösung des $R$-Problems.

* Der Strich bezeichnet die konjugiert komplexe Größe.

** Wie auch Dirac gebrauchen wir nicht höhere Potenzen von $u$.

Da die Zahl der Gleichungen offenbar zu groß ist, so entsteht die Frage nach der Auswahl der Lösungen. Zu diesem Zwecke müssen sie durch Nebenbedingungen vervollständigt werden. Lineare Nebenbedingungen sind ausgeschlossen, sie haben vielmehr etwa einen quadratischen Charakter. Ihre Ableitung bietet ziemliche Schwierigkeiten und ist uns bisher nicht gelungen.

Nun wollen wir zur Berechnung einiger gebräuchlicher Größen übergehen. Die Variation der Lagrangeschen Funktion nach dem Viererpotential ergibt für den Stromvektor bei geeigneter Normierung

$$\varsigma_i = \sum_N (-1)^N \{\overline{\psi}^{(N)}_{ab\ldots}\,\psi^{(N+1)}_{iab\ldots} + \psi^{(N)}_{ab\ldots}\,\overline{\psi}^{(N+1)}_{iab\ldots}\}, \tag{3}$$

welcher Ausdruck in unserem Falle anzuwenden ist. In analoger Weise führt die Variation nach der Weltmetrik $g_{ik}$ zum „Energieimpulstensor".

Die $R$-Gleichungen (2) können noch in anderer Form dargestellt werden. Dazu eliminieren wir aus der $(N-1)$ten, $(N)$ten und $(N+1)$ten Gleichung die Größen $\psi^{(N+1)}$ und $\psi^{(N-1)}$:

$$\psi^{(N)}_{ik\ldots} + u_a\{-u_b\,\psi^{(N+2)}_{baik\ldots} + (u_\alpha\,\psi^{(N)}_{\beta\gamma\ldots})_{aik\ldots}\}$$
$$+ \{u_\alpha[u_a\,\psi^{(N)}_{a\beta\gamma\ldots} - (u_\lambda\,\psi^{(N-2)}_{\mu\nu\ldots})_{\beta\gamma\ldots}]\}_{ik\ldots} = 0$$

oder, unter Berücksichtigung der Identitäten:

$$(u_\alpha\,\psi_{\beta\gamma\ldots})_{aik\ldots} = u_a\,\psi_{ik\ldots} - (u_\alpha\,\psi_{a\beta\gamma\ldots})_{ik\ldots}, \tag{a}$$

$$\{u_\alpha\,(u_\lambda\,\psi_{\mu\nu\ldots})_{\beta\gamma\ldots}\}_{ik\ldots} = (u_\alpha\,u_\beta\,\psi_{\gamma\delta\ldots})_{ik\ldots} \tag{b}$$

und der Antisymmetrie der $\psi$

$$(u^2+1)\,\psi^{(N)}_{ik\ldots} + (u_a\,u_b - u_b\,u_a)\,\psi^{(N+2)}_{abik\ldots} + \{(u_\alpha\,u_a - u_a\,u_\alpha)\,\psi^{(N)}_{a\beta\lambda\ldots}\}_{ik}$$
$$- \{(u_\alpha\,u_\beta - u_\beta\,u_\alpha)\,\psi^{(N-2)}_{\gamma\delta\ldots}\}_{ik\ldots} = 0^*.$$

Da noch

$$u_a\,u_b - u_b\,u_a = \frac{h}{i}\,\frac{e}{m^2\,c^3}\,F_{ba},$$

wo $F$ das elektromagnetische Feld bezeichnet, so erhalten wir endgültig:

$$D\,\psi^{(N)}_{ik\ldots} - \frac{he}{2\,imc}\{F_{ab}\,\psi^{(N+2)}_{abik\ldots} - (F_{a\alpha}\,\psi^{(N)}_{\alpha\beta\gamma\ldots})_{ik\ldots}$$
$$- (F_{\alpha\beta}\,\psi^{(N-2)}_{\gamma\delta\ldots})_{ik\ldots}\} = 0. \tag{4}$$

---

* Das Nichtrechnen identischer Glieder soll nicht vergessen werden. Z. B. ist

$$(F_{\alpha\beta}\,\psi^{(2)}_{\gamma\delta})_{iklm}$$
$$= F_{ik}\,\psi^{(2)}_{lm} + F_{il}\,\psi^{(2)}_{mk} + F_{im}\,\psi^{(2)}_{kl} - F_{lm}\,\psi^{(2)}_{ik} + F_{mk}\,\psi^{(2)}_{il} + F_{kl}\,\psi^{(2)}_{im}.$$

Hier ist $D = \frac{1}{2m}\left(\frac{h}{i}\nabla_a - \frac{e}{c}\varphi_a\right)^2 + \frac{mc^2}{2}$ der gewöhnliche Hamilton-Schrödingersche Operator.

Die Gleichungen (2), (3), (4) lösen den $R$-Effekt für den Fall des relativistischen Einkörperproblems. Wir sehen, daß keine speziellen Eigenschaften des Elektrons in Betracht gezogen wurden, so daß unsere Überlegungen für alle analogen Probleme gelten, wenn nur die äußeren Kräfte ein Potential haben. Hier von einer Rotation zu sprechen, ist völlig sinnlos, da die Gleichungen streng nur für einen Punkt gelten. Der Begriff eines rotierenden Punktes wäre wohl sonderbar!

Wir können aber das Problem noch allgemeiner fassen und auf den Gebrauch des gewöhnlichen vierdimensionalen Raumes verzichten. Wie auch in der klassischen Wellenmechanik kann die Vorstellung eines Koordinatenraumes beliebig vieler Dimensionen eingeführt werden. Dieser Weg sollte uns zur Lösung des $R$-Effekts im Mehrkörperproblem bringen. Der invariante Ausbau unserer Gleichungen gestattet ja ihre Anwendung im Falle der beliebigen Koordinatenzahlen mit der einzigen Bedingung, daß ein in den Momenten quadratischer Hamilton-Schrödingerscher Ausdruck vorhanden ist. Da aber diese letzte Bedingung im relativistischen Mehrkörperproblem leider nicht befriedigt wird, so müssen wir, um die gewünschte Verallgemeinerung zu schaffen, einen Umweg wählen. Wir wollen nämlich die Gleichungen in gespalteter Form schreiben, d. h. Raum und Zeit unabhängig voneinander betrachten. Es zerfällt dabei jeder Tensor $\psi^{(N)}$ in zwei Teile: den Raumanteil $X^{(N)}$ derselben Ordnung und den Zeitanteil $\Theta^{(N+1)}$, dessen Ordnung um Eins kleiner ist. So erhalten wir:

$$D X^{(N)}_{ik\ldots} = \frac{eh}{2imc}\Big\{\mathfrak{H}_{ab} X^{(N+2)}_{abik\ldots} - (\mathfrak{H}_{a\alpha} X^{(N)}_{a\beta\gamma\ldots})_{ik\ldots} - (\mathfrak{H}_{\alpha\beta} X^{(N-2)}_{\gamma\delta\ldots})_{ik\ldots}$$
$$- \mathfrak{E}_a \Theta^{(N+1)}_{aik\ldots} + (\mathfrak{E}_\alpha \Theta^{(N-1)}_{\beta\gamma\ldots})_{ik\ldots}\Big\}, \tag{5a}$$

$$D \Theta^{(N)}_{ik\ldots} = \frac{eh}{2imc}\Big\{\mathfrak{H}_{ab} \Theta^{(N+2)}_{abik\ldots} - (\mathfrak{H}_{a\alpha} \Theta^{(N)}_{a\beta\gamma\ldots})_{ik\ldots} - (\mathfrak{H}_{\alpha\beta} \Theta^{(N-2)}_{\gamma\delta\ldots})_{ik\ldots}$$
$$+ \mathfrak{E}_a X^{(N+1)}_{aik\ldots} - (\mathfrak{E}_\alpha X^{(N-1)}_{\beta\gamma\ldots})_{ik\ldots}\Big\}. \tag{5b}$$

($\mathfrak{H}_{ik}$ bezeichnet das magnetische und $\mathfrak{E}_i$ das elektrische Feld.)

Interessieren wir uns nur für die vom $R$-Effekt herrührenden Erscheinungen und nicht für die relativistischen Korrektionen, so entsteht die fundamentale Frage nach der Größenordnung aller eingehenden Größen. Eine nähere Untersuchung der Grundgleichungen (2) zeigt, daß $\Theta^{(N)}$ und $X^{(N)}$ von derselben Größenordnung sind; was die relative Größenordnung

der $X$ bzw. $\Theta$ untereinander betrifft, so ist sie bei Tensoren von gerader Ordnung ($N = 0, 2, 4 \ldots$), von der der ungeraden ($N = 1, 3, 5 \ldots$) um den Faktor $\frac{v}{c}$ verschieden*. Eine tiefergehende Betrachtung läßt vermuten, daß hier die geraden Ordnungen maßgebend sind.

Nun wollen wir die Methode der sukzessiven Annäherung anwenden. Als nullte Annäherung wählen wir die klassische Wellengleichung:

$$D X_{ik\ldots}^{(2N)} = \left\{ \frac{h}{i} \frac{\partial}{\partial t} - \frac{h^2}{2m} \Delta + e\varphi \right\} X_{ik\ldots}^{(2N)} = 0. \qquad (6)^{**}$$

Für $\Theta^{(2N-1)}$ mit derselben relativen Genauigkeit:

$$D \Theta_{ik\ldots}^{(2N-1)} = \frac{eh}{2imc} \{ \mathfrak{E}_a X_{aik\ldots}^{(2N)} - (\mathfrak{E}_\alpha X_{\beta\gamma\ldots}^{(2N-2)})_{ik\ldots} \} \qquad (7)$$

und eine analoge Gleichung für $\Theta^{(2N+1)}$. Differenzieren wir (6), so ergibt sich:

$$D \nabla_a X_{aik\ldots}^{(2N)} = e \mathfrak{E}_a X_{aik\ldots}^{(2N)},$$

$$D (\nabla_\alpha X_{\beta\gamma\ldots}^{(2N)})_{ik\ldots} = e (\mathfrak{E}_\alpha X_{\beta\gamma\ldots}^{(2N)})_{ik\ldots},$$

weil unter Vernachlässigung der Glieder höherer Ordnung

$$\mathfrak{E}_a = - \nabla_a \varphi$$

ist. Daraus folgt

$$\Theta_{ik\ldots}^{(2N-1)} = \frac{h}{2imc} \{ \nabla_a X_{aik\ldots}^{(2N)} - (\nabla_\alpha X_{\beta\gamma\ldots}^{(2N-2)})_{ik\ldots} \}. \qquad (8)$$

Jetzt können wir die Annäherung einen Grad weiter treiben. Das Einsetzen der Ausdrücke (8) für $\Theta$ in (5) ergibt:

$$D X_{ik\ldots}^{(2N)} = \frac{eh}{2imc} \Big\{ H_{ab} X_{abik\ldots}^{(2N+2)} - (H_{a\alpha} X_{a\beta\gamma\ldots}^{(2N)})_{ik\ldots}$$

$$+ \frac{h}{2imc} \mathfrak{E}_a \nabla_a X_{ik\ldots}^{(2N)} - (H_{\alpha\beta} X_{\gamma\delta\ldots}^{(2N-2)})_{ik\ldots} \Big\}, \qquad (9a)$$

wo

$$H_{ik} = \mathfrak{H}_{ik} + \frac{h}{2imc} (\mathfrak{E}_i \nabla_k - \mathfrak{E}_k \nabla_i). \qquad (9b)$$

Für einen Punkt haben wir es nur mit einem Skalar $X^{(0)}$ und einem Vektor $X^{(2)}$ (in drei Dimensionen ist, wie bekannt, ein antisymmetrischer

* $v$ bezeichnet die Größenordnung der Geschwindigkeit.
** $\varphi$ bezeichnet das skalare Potential.

Tensor zweiter Ordnung einem Vektor äquivalent) zu tun. Die Gleichungen (9a) und (9b) lauten dann:

$$\left.\begin{aligned} D X^{(0)} &= \frac{eh}{2imc}\left\{H_{ab} X^{(2)}_{ab} + \frac{1}{2c}\mathfrak{E}_a \mathfrak{v}_a X^{(0)}\right\} \\ &= \frac{eh}{2imc}\left\{H X^{(2)} - \frac{1}{2c}\mathfrak{E}\mathfrak{v} X^{(0)}\right\}, \\ D X^{(2)} &= \frac{eh}{2imc}\left\{[X^{(2)} H] + \frac{1}{2c}\mathfrak{E}\mathfrak{v}\,.\,X^{(2)} - H X^{(0)}\right\}, \\ H &= \mathfrak{H} + \frac{1}{2c}[\mathfrak{E}\mathfrak{v}]. \end{aligned}\right\} \tag{10}$$

$\left(\mathfrak{v} = \frac{h}{im}\nabla\right.$ bezeichnet den Geschwindigkeitsoperator$\left.\right)$.

Die Gleichungen (10) sind im wesentlichen den Darwinschen* äquivalent. Den einzigen Unterschied bilden nur die Glieder mit

$$\frac{eh}{4imc^2}\mathfrak{E}\mathfrak{v} = \frac{h}{4ic^2}\frac{d\mathfrak{v}}{dt}\mathfrak{v} = \frac{h}{8ic^2}\frac{d}{dt}\mathfrak{v}^2,$$

welche offenbar bei der Mittelung wegfallen. Das Erhalten der experimentell bestätigten Gleichungen kann als Rechtfertigung unserer Grundannahmen gelten. Wir möchten noch einmal betonen, daß alle die so viel diskutierten Koeffizienten sich automatisch ohne jede spezielle Zusatzhypothese ergaben. Die Rotation wird vollständig durch den $R$-Effekt ersetzt. Den unseren Gleichungen (9) entsprechenden Dichteausdruck entnehmen wir aus (3):

$$\varrho = \frac{1}{c}s_0 = \frac{1}{2}\mathop{\mathsf{S}}_{N}(-1)^N\left\{X^{(N)}_{ab\ldots}\overline{\Theta}^{(N)}_{ab\ldots} + \overline{X}^{(N)}_{ab\ldots}\Theta^{(N)}_{ab\ldots}\right\} \tag{11}$$

oder, da annähernd

$$\begin{aligned} X^{(2N+1)} &= \Theta^{(2N+1)} = 0, \\ X^{(2N)} &= \Theta^{(2N)} \end{aligned}$$

gesetzt werden kann,

$$\varrho = \mathsf{S}\, X^{(2N)}_{ab\ldots}\overline{X}^{(2N)}_{ab\ldots}. \tag{12}$$

Dieser Ausdruck vertritt die Stelle des gewöhnlichen $\psi\overline{\psi}$.

Die Verallgemeinerung von (9) auf das Mehrelektronenproblem geschieht nun ohne weiteres. Um den Gleichungen wieder die invariante Form zu verleihen, wollen wir, der relativistischen Behandlungsweise analog, in unserem Koordinatenraum eine neue Metrik einführen. Da

---

* Siehe C. G. Darwin, l. c., der bei ihm eingeführte Vektor entspricht $-iX^{(2)}$.

wir es, wie schon angedeutet war, mit keiner Elektroneneigenschaft, sondern mit einem eigentümlichen, sich auf alle Freiheitsgrade beziehenden Effekt zu tun haben, so müssen wir von dem Ausdruck für die Hamiltonsche Funktion ausgehen, ohne Rücksicht auf die Frage, was die darin eintretenden Momente bedeuten. In der Mechanik wird gezeigt, daß in den meisten Fällen die Hamiltonsche Funktion in der Form

$$\frac{1}{2} \sum \sum \gamma^{a b} (p_a - f_a)(p_b - f_b) + V \tag{13}$$

dargestellt werden kann ($V$ und $f$ hängen nur von den Koordinaten ab). Den Tensor $\gamma^{a b}$ wählen wir als kontravarianten Grundtensor. Dann schreiben sich die $R$-Gleichungen (9) folgendermaßen:

$$\left\{\frac{h}{i}\frac{\partial}{\partial t} - \frac{h^2}{2}\triangle - \frac{h}{i} f^a \nabla_a + \frac{1}{2} f^a f_a + V\right\} X^{(2N)}_{ik\ldots}$$
$$= \frac{h}{2i}\left\{ M^{ab} X^{(2N+2)}_{abik\ldots} - (M^a_\alpha X^{(2N)}_{\alpha\beta\gamma\ldots})_{ik\ldots} - \frac{h}{2ic^2}\nabla^a V \nabla_a X^{(2N)}_{ik\ldots} \right.$$
$$\left. - (M_{\alpha\beta} X^{(2N-1)}_{\gamma\delta\ldots})_{ik\ldots}\right\}, \tag{14}$$

wobei

$$M_{ik} = \nabla_i f_k - \nabla_k f_i + \frac{h}{2ic^2}(\nabla_k V \nabla_i - \nabla_i V \nabla_k) \tag{14a}$$

ist. $\triangle$ ist hier nicht als Summe der zweiten Ableitungen, sondern als der tensorielle Laplacesche Operator zu verstehen.

Beim Mehrelektronenproblem ist die kinetische Energie

$$T = \frac{1}{2}\gamma^{ab} p_a p_b = \frac{1}{2m}\sum_A \mathfrak{p}_A^2 + \frac{c^2}{m^2 c^2}\sum_A \sum_B \mathfrak{p}_A \mathfrak{p}_B \tag{15}$$

($A$, $B$ = Elektronennummern, $\mathfrak{p}$ = Momenten). Es ist für uns, wegen der gebrauchten Annäherung, nur die Änderung der $\triangle$ wichtig, wenn sie auf einen Tensor $X^{(2N)}$ wirkt, in bezug auf ihre Wirkung auf den Skalar $X^{(0)}$:

$$(\triangle - \triangle_0) X^{(2N)}_{ik\ldots} = 2(\Gamma^a_{ab}\nabla^b X^{(2N)}_{a\beta\gamma\ldots})_{ik\ldots}$$
$$+ \left((\nabla^b \Gamma^a_{ab}) X^{(2N)}_{a\beta\gamma\ldots}\right)_{ik\ldots} \tag{16}$$

($\Gamma^i_{kl}$ bezeichnen dabei die Christoffelschen Dreiindizessymbole). Diese Zusatzglieder entsprechen etwa der magnetischen Wechselwirkung der Elektronen.

Wegen der Identität aller Elektronen entsteht noch die Frage nach der Formulierung des Pauliprinzips. Er fordert hier wie gewöhnlich die

„Antisymmetrie“ aller Wellenfunktionen. Es muß aber dabei auch der Wechsel der Indizes in Betracht gezogen werden.

Eine nähere Betrachtung der berührten Fragen hoffen wir in einer weiteren Arbeit mitteilen zu können.

Wir freuen uns, auch an dieser Stelle unserem Freund Prof J. Frenkel für die Anregung zu dieser Arbeit und seine stetigen fördernden Diskussionen unseren wärmsten Dank aussprechen zu können. Wir möchten ferner Herrn Prof. V. Bursian für manche wertvollen Bemerkungen herzlich danken.

Leningrad, Phys.-Math. Institut der Akademie der Wiss.
Phys.-Techn. Röntgeninstitut, Februar 1928.

# Präzisionsmessungen in der *K*-Serie des Elementes Zinn.

Von **John Stenman** in Upsala.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 14. März 1928.)

**Die vorliegenden Messungen sind mit dem neuen Siegbahnschen Tubusspektrometer ausgeführt worden. Folgende *K*-Linien des Zinns sind ausgemessen worden, in erster Ordnung: $\alpha_2$, $\alpha_1$, $\beta_3$, $\beta_1$, $\beta_2$, in zweiter Ordnung: $\alpha_2$, $\alpha_1$, $\beta_3$, $\beta_1$. Die Brechungsindizes des Kalkspats sind für die betreffenden Wellenlängen berechnet. Die *K*-Absorptionskante des Broms ist ausgemessen. — Im Zusammenhang mit einem Vergleich unserer Resultate mit früheren Messungen ist eine Schätzung der zufälligen Fehler einiger Beobachtungsreihen innerhalb der verschiedenen Röntgenserien ausgeführt worden.**

Präzisionsmessungen in der *K*-Serie des Zinns sind früher von Leide, Lang, Cork und Stephenson gemacht worden. Leide* hat fast alle Elemente von 29 Cu bis 74 W mit einem Siegbahnschen Tubusspektrometer älteren Modells ausgemessen. Lang** hat eine Reihe von Messungen am Bonner Institut mit einem Seemannspektrometer ausgeführt. Cork und Stephenson*** haben ihre Untersuchungen mit einem Spektrographen nach dem Prinzip von Rutherford und Andrade angestellt.

Das neue Siegbahnsche Tubusspektrometer und seine Einjustierung sind vorher von Larsson**** eingehend beschrieben worden (vgl. auch Friman† und Kellström††). Eine Reihe von Präzisionsmessungen ist mit diesem Apparat ausgeführt worden. So hat in der *K*-Serie Larsson**** die Elemente Fe und Mo, Kellström†† Pd und Ag, Enger††† das Element Rh ausgemessen. In der *L*-Serie hat Friman† die Elemente W bis U und Wennerlöf†††† das Element Ta untersucht. Die vorliegenden Beobachtungen sind eine Fortsetzung der oben erwähnten Präzisionsmessungen.

Als Gitter wurde, wie bei den früheren Messungen von Kellström, Wennerlöf und Enger, der Kalkspatkristall Pk 1 benutzt. Die Tubuslänge war bei allen Aufnahmen 622,11 mm. Einige Probeaufnahmen

* A. Leide, Diss. Lund 1925; ZS. f. Phys. **39**, 636, 1926.
** Ann. d. Phys. **75**, 489, 1924.
*** J. M. Cork und B. R. Stephenson, Phys. Rev. **27**, 138, 530, 1926.
**** A. Larsson, Phil. Mag. (7) **3**, 1136, 1926.
† ZS. f. Phys. **39**, 813, 1926.
†† Ebenda **41**, 516, 1927.
††† Ebenda **46**, 826, 1928.
†††† Ebenda **41**, 524, 1927.

der $K\alpha_1$-Linie des Eisens ergaben denselben Wert der Wellenlänge wie diejenige, die von Larsson früher genau bestimmt worden ist ($\lambda = 1932{,}066$ X-E.). Dies zeigt die richtige Einjustierung des Instruments.

In der ersten Ordnung wurde $\alpha_1$ durch eine Doppelaufnahme nach der Siegbahnschen Umlegungsmethode absolut gemessen. Das Resultat dieser Messungen findet sich in der Tabelle 1. $2\varphi_0 \pm 180^0$ ist der Drehwinkel des Kristalls zwischen den beiden Aufnahmen, $a$ ist der Linienabstand auf der Platte, woraus der Korrektionswinkel $2\Delta\varphi$ berechnet wird. Der Abstand $a$ wurde in einem Gaertnerschen Komparator gemessen. Jeder $a$-Wert der Tabelle ist ein Mittel aus 20 Einzelbeobachtungen an vier verschiedenen Stellen der Mikrometerschraube (also jeder Teil fünf Beobachtungen).

Tabelle 1.

| Nr. der Platte | Linie | Ordnung | $2\varphi_0$ | $a$ | $2\Delta\varphi$ | Temperatur | $\varphi_{18}$ | $\lambda$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| S 1 | $\alpha_1$ | 1 | 9° 9′59,5″ | + 1,1345 | 6′ 16,2″ | 18,0° C | 4° 38′ 7,8″ | 489,592 |
| 2 | $\alpha_1$ | 1 | 9 24 58,3 | — 1,5869 | 8 46,1 | 18,4 | 4 38 6,2 | 489,542 |
| 3 | $\alpha_1$ | 1 | 9 9 57,2 | + 1,1396 | 6 17,8 | 19,8 | 4 38 7,7 | 489,589 |
| 4 | $\alpha_1$ | 1 | 9 24 50,8 | — 1,5650 | 8 38,9 | 21,0 | 4 38 6,6 | 489,558 |
| 11 | $\alpha_1$ | 1 | 9 9 58,0 | + 1,1338 | 6 15,9 | 18,6 | 4 38 7,1 | 489,572 |
| | | | | | | Mittel: | 4° 38′ 7,1″ | 489,572 |

Sämtliche Glanzwinkel sind auf 18° C reduziert. Der lineare Ausdehnungskoeffizient des Kalkspats senkrecht zu den reflektierenden Atomebenen ist $1{,}04 \cdot 10^{-5}$. Der Korrektionswinkel $d\varphi$ wird hieraus in Sekunden

$$d\varphi = 2{,}15\,(t - 18)\,\mathrm{tg}\,\varphi.$$

Die Temperatur wurde während der Exposition jede halbe Stunde abgelesen.

In der zweiten Ordnung wurde $\alpha_1$ durch einseitige Aufnahmen relativ zu der $K\alpha$-Linie des Eisens in der ersten Ordnung gemessen. Dies Verfahren wurde auch bei der Bestimmung der $\beta_1$-Linie wegen der großen Länge der erforderlichen Expositionsdauer sowohl in erster als in zweiter Ordnung benutzt. Die Messungsresultate sind in der Tabelle 2 zusammengestellt. $\varphi'$ ist der Drehwinkel des Kristalls zwischen der Aufnahme der Fe-Linie und derjenigen der betreffenden Sn-Linie. $a$ ist wie vorher der auf der Platte gemessene Linienabstand und $\Delta\varphi'$ der Korrektionswinkel.

Tabelle 2.

| Nr. der Platte | Linie | Ordnung | $\varphi'$ | $a$ | $\Delta\varphi'$ | Temperatur | $\varphi_{18}$ | $\lambda$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| S 5 | $\beta_1$ | 1 | 14°25′ 0,3″ | 0,7621 | 4′ 12,7″ | 18,0° C | 4° 6′39,3″ | 434,290 |
| 6 | $\beta_1$ | 1 | 14 24 57,7 | 0,7724 | 4 16,1 | 18,2 | 4 6 38,5 | 434,265 |
| 7 | $\beta_1$ | 1 | 14 24 58,9 | 0,7614 | 4 12,1 | 18,2 | 4 6 40,5 | 434,323 |
| | | | | | | Mittel: | 4° 6′39,5″ | 434,293 |
| S 10 | $\beta_1$ | 2 | 10 14 50,1 | 1,1670 | 6 26,9 | 18,0° C | 8 14 35,0 | 434,330 |
| 9 | $\alpha_1$ | 2 | 9 10 0,4 | 1,4204 | 7 50,9 | 18,0 | 9 18 1,0 | 489,569 |

Die $\alpha_2$-Linie ist relativ zur $\alpha_1$-Linie, die $\beta_3$-, $\beta_2$-Linien relativ zu $\beta_1$ gemessen. Man erhält ja durch Differentiierung der Braggschen Gleichung

$$\Delta\lambda = 2\,d\cos\varphi\,\Delta\varphi.$$

Der $\varphi$-Wert ist hier das Mittel der Glanzwinkel beider Linien. Als Gitterkonstante ist in erster Ordnung der Wert $d = 3029{,}04$ X-E. benutzt. Der entsprechende Wert der zweiten Ordnung ist mit Berücksichtigung der Brechung: $d = 3029{,}35$ X-E. (vgl. Siegbahn, The Spectroskopy of X-Rays, S. 26). Die Resultate dieser relativen Messungen sind in der Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3. (Relative Messungen.)

| Nr. der Platte | Linie | Ordnung | Intervalle | $a$ | $\Delta\lambda$ | $\Delta\lambda_{\text{Mittel}}$ | $\lambda$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| S 1 | $\alpha_2$ | 1 | $\alpha_2$ rel. $\alpha_1$ | 0,4578 | 4,443 | — | — |
| 2 | $\alpha_2$ | 1 | „ | 0,4603 | 4,467 | — | — |
| 3 | $\alpha_2$ | 1 | „ | 0,4591 | 4,456 | — | — |
| 4 | $\alpha_2$ | 1 | „ | 0,4574 | 4,439 | — | — |
| 5 | $\alpha_2$ | 1 | „ | 0,4584 | 4,449 | — | — |
| 6 | $\alpha_2$ | 1 | „ | 0,4584 | 4,449 | — | — |
| 7 | $\alpha_2$ | 1 | „ | 0,4563 | 4,430 | — | — |
| 11 | $\alpha_2$ | 1 | „ | 0,4572 | 4,438 | 4,447 | 494,016 |
| 9 | $\alpha_2$ | 2 | „ | 0,9242 | 4,441 | — | — |
| 10 | $\alpha_2$ | 2 | „ | 0,9279 | 4,458 | 4,450 | 494,019 |
| 5 | $\beta_3$ | 1 | $\beta_3$ rel. $\beta_1$ | 0,0701 | 0,681 | — | — |
| 6 | $\beta_3$ | 1 | „ | 0,0657 | 0,638 | — | — |
| 7 | $\beta_3$ | 1 | „ | 0,0634 | 0,616 | 0,645 | 434,947 |
| 10 | $\beta_3$ | 2 | „ | 0,1332 | 0,642 | 0,642 | 434,944 |
| 5 | $\beta_2$ | 1 | $\beta_2$ rel. $\beta_1$ | 0,9550 | 9,276 | — | — |
| 6 | $\beta_2$ | 1 | „ | 0,9605 | 9,330 | — | — |
| 7 | $\beta_2$ | 1 | „ | 0,9583 | 9,308 | 9,305 | 424,992 |

Die Expositionsdauer einer einseitigen Aufnahme war:

In erster Ordnung für $\alpha_1\ \alpha_2$ ungefähr 2 Stunden
„ „ „ „ $\beta_1\ \beta_3\ \beta_2$ „ 8 „
„ zweiter „ „ $\alpha_1\ \alpha_2$ „ 9 „
„ „ „ „ $\beta_3\ \beta_1$ „ 22 „

Die Hochspannung betrug 55 bis 60 kV und die Stromstärke 2 bis 4 mA. Die Breite des Spaltes war 0,03 mm.

Tabelle 4 enthält eine Zusammenfassung der $\lambda$-Werte sämtlicher Linien erster Ordnung nebst den entsprechenden Werten von $\frac{\nu}{R}$ und $\sqrt{\frac{\nu}{R}}$. Für die Rydbergsche Konstante ist der Paschensche Wert $\log R = 5{,}040\,353\,1$ benutzt.

Tabelle 4.
Zusammenstellung der Meßresultate aus der ersten Ordnung.

| Linie | $\lambda$ | $\frac{\nu}{R}$ | $\sqrt{\frac{\nu}{R}}$ |
|---|---|---|---|
| Sn $K\alpha_2$ | 494,016 | 1844,62 | 42,949 |
| $\alpha_1$ | 489,572 | 1861,36 | 43,144 |
| $\beta_3$ | 434,947 | 2095,13 | 45,772 |
| $\beta_1$ | 434,297 | 2098,27 | 45,807 |
| $\beta_2$ | 424,992 | 2144,21 | 46,306 |

Das Resultat einer Berechnung des Brechungsexponenten ($\mu$) in Kalkspat für die betreffenden Wellenlängen ist in der Tabelle 6 zu sehen. ($\delta = 1 - \mu$; $\varphi_1$ und $\varphi_2$ = Glanzwinkel für dieselbe Spektrallinie in erster und zweiter Ordnung*.)

Auf der Platte S 10, deren Expositionsdauer 22 Stunden betrug, trat eine sehr scharfe Absorptionskante hervor. Diese $K$-Absorptionskante des Broms wurde von mir relativ zur $\beta_1$-Linie des Zinns gemessen. Der Wert des Glanzwinkels wurde $8^0\,43'\,0{,}1''$. Die Wellenlänge der $K$-Absorptionskante des Broms wird also $\lambda = 918{,}091$ X-E.

Tabelle 5 enthält eine Übersicht über die von verschiedenen Forschern gefundenen Werte für die $K$-Linien von Sn. Um einen direkten Vergleich

Tabelle 5.

| Linie | Lang | Cork und Stephenson | | Leide | Stenman |
|---|---|---|---|---|---|
| | $\lambda$ (X-E.) | Angegebener $\lambda$-Wert | Umgerechneter $\lambda$-Wert | $\lambda$ (X-E.) | $\lambda$ (X-E.) |
| $K\alpha_1$ | 489,53 | 489,66 | 489,72 | 489,48 | 489,571 |
| $\alpha_2$ | 493,86 | 494,06 | 494,12 | 493,95 | 494,016 |
| $\beta_3$ } | 434,93 | 434,68 | 434,74 | 435,06 | 434,946 |
| $\beta_1$ } | | | | 434,40 | 434,302 |
| $\beta_2$ | — | 425,13 | 425,19 | 424,86 | 424,992 |

Tabelle 6. ($\lambda$ in Zentimetern).

| Linie | $\varphi_1$ | $\varphi_2$ | $\delta_{exp.}$ | $\delta_{theor.}$ | $\frac{\delta}{\lambda^2}\,10^{-10}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| $K\alpha_1$ | $4^0\,38'\,7{,}1''$ | $9^0\,18'\,1{,}0''$ | $0{,}92 \cdot 10^{-6}$ | $0{,}88 \cdot 10^{-6}$ | 3,82 |

* A. Larsson, ZS. f. Phys. **41**, 507, 1927.

zu gestatten, müssen aber die von Cork und Stephenson angegebenen Werte etwas korrigiert werden; sie wurden mit der Gitterkonstante $d = 3029{,}04$ X-E. (18°C) erhalten. Da aber bei ihrer Methode durchfallende Strahlung angewandt wurde und also keine Brechung durch Reflexion an der Kristalloberfläche in Betracht kommt, ist mit der Gitterkonstante $d = 3029{,}45$ X-E. zu rechnen*. Die von Cork und Stephenson angegebenen Wellenlängenwerte sind also etwas zu niedrig. So ist z. B. der Wert der $\alpha_1$-Linie um 0,06 X-E. zu erhöhen. Der Unterschied zwischen dem $K\alpha_1$-Wert von Cork und Stephenson und dem hier gefundenen ist also + 0,15 X-E. Der entsprechende Unterschied gegen den Wert von Leide ist — 0,09 X-E. Da es sich also um verhältnismäßig beträchtliche Abweichungen handelt, kann es von Interesse sein zu untersuchen, welchen Einfluß die zufälligen Fehler bei den verschiedenen Messungen ausüben können.

Nach Moseleys Gesetz ist $\sqrt{\frac{\nu}{R}}$ nahezu eine lineare Funktion der Ordnungsnummer $N$ der Elemente (siehe Fig. 1).

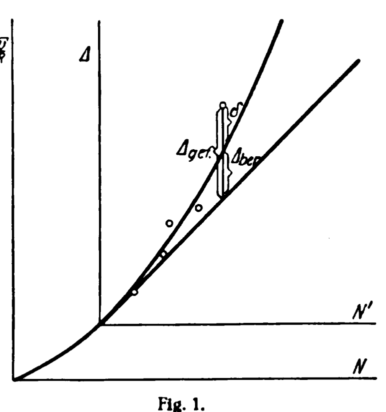



Fig. 1.

Einen genaueren Ausdruck für diese Funktion erhält man, wenn man setzt:

$$\sqrt{\frac{\nu}{R}} = c_1 \cdot N^2 + c_2 \cdot N,$$

wo $c_1$ und $c_2$ Konstanten sind. Um die numerischen Rechnungen zu vereinfachen, kann man ein neues Koordinantensystem mit dem Ursprung beispielsweise bei $N' = N - 50$, $\Delta = \sqrt{\frac{\nu}{R}} - K$ wählen. Als Abszissenachse in diesem System nimmt man geeigneterweise eine Linie vom Ursprung durch den ersten (oder letzten) Beobachtungspunkt. Die Variation des Unterschieds ($\delta$) zwischen einem berechneten Wert $\Delta_{\text{ber.}}$ und einem beobachteten $\Delta_{\text{beob.}}$ ist dann ein Maß des zufälligen Fehlers, unter der Voraussetzung, daß kein physikalischer Grund für eine Abweichung vorliegt. Die vereinfachte Formel ist dann:

$$\Delta_{\text{ber.}} = a \cdot N'^2 + b \cdot N'.$$

* A. Larsson, ZS. f. Phys. 41, 507, 1927.

Zur Bestimmung der Konstanten $a$ und $b$ kann man zwei beobachtete Werte in diese Gleichung einsetzen.

In dieser Weise wurden Berechnungen der zufälligen Fehler bei den Messungen der $K\alpha_1$-Linie von Cork und Stephenson und Leide ausgeführt. Die Ergebnisse dieser Berechnungen sind in Fig. 2 und 3 veranschaulicht. Die Variation $\delta$ ist in $\lambda$ ausgedrückt und als Ordinate aufgetragen. Fig. 2 zeigt die Abweichung von der (in der Figur gestrichelten) kontinuierlichen Kurve für Cork und Stephensons Messungen. Wie ersichtlich, können die Fehler derselben auf ungefähr $\pm$ 0,15 X-E. geschätzt werden. Der wahrscheinliche Verlauf der Kurve

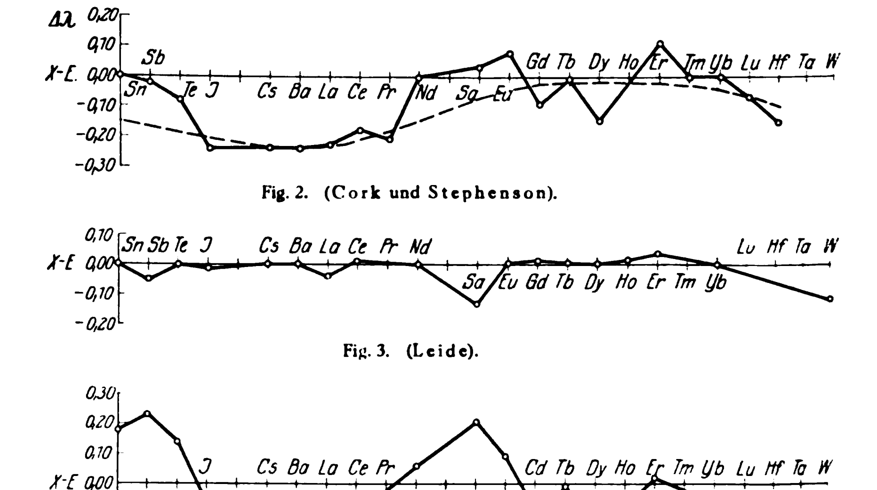



Fig. 2. (Cork und Stephenson).



Fig. 3. (Leide).



Fig. 4. ($\lambda_{\text{Cork}} - \lambda_{\text{Leide}}$).

(in der Figur gestrichelt) läßt erkennen, daß der zufällige Fehler bei Sn + 0,15 X-E. beträgt. Wie schon oben erwähnt, ist auch der Unterschied zwischen Cork und Stephensons Wert für $K\alpha_1$ und dem in der vorliegenden Untersuchung gefundenen + 0,15 X-E.

Die entsprechende Kurve für die Messungen von Leide ist in Fig. 3 wiedergegeben. Abgesehen von dem speziellen Fehler bei Sa, der auch in der Kurve der Fig. 4 zu sehen ist, scheint hier der zufällige Fehler $\pm$ 0,04 X-E. zu betragen. Die Kurve 4 veranschaulicht den Unterschied zwischen den $\lambda$-Werten von Cork und Stephenson und denen von Leide.

Um die Größe der zufälligen Fehler bei Messungen mit dem neuen Siegbahnschen Tubusspektrometer schätzen zu können, wurde eine entsprechende Berechnung für die $L\alpha_1$-Bestimmungen von Friman und Wennerlöf ausgeführt. Die Abweichung ihrer Werte von der kontinuierlichen Kurve ergibt sich aus Fig. 5. Der Fehler beträgt hier nur $\pm$ 0,015 X-E.

Eine in der eben angegebenen Weise ausgeführte Bestimmung der zufälligen Fehler in den Messungen von Schrör* zeigt, wie aus Fig. 5 ersichtlich, daß die Fehler sehr groß sind und ungefähr $\pm$ 0,3 X-E. erreichen, d. h. ungefähr 20 mal so groß sind wie die zufälligen Fehler in den Messungen von Friman und Wennerlöf. Unter diesen Umständen ist es sehr bemerkenswert, daß die Schrörschen Messungsergebnisse, abgesehen von einer systematischen Abweichung** im Betrage von un-

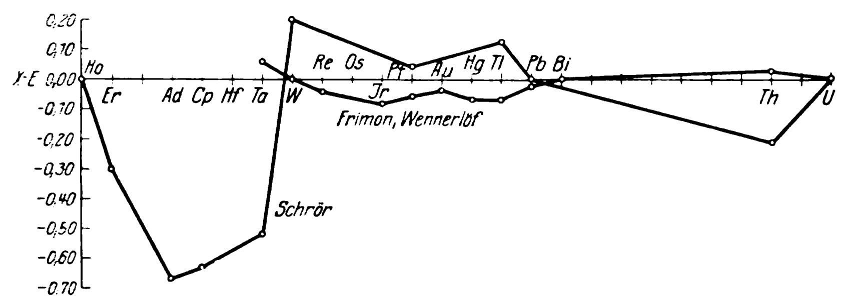



Fig. 5.

gefähr 0,5 X-E., zufällige Differenzen gegen die älteren Messungen von Coster u. a. zeigen, die für die $\alpha$-Linien nur $\pm$ 0,08 X-E. erreichen (siehe Tabelle 7). Dabei ist zu beachten, daß die Costerschen Messungen ungefähr sieben Jahre früher ausgeführt wurden, zu einem Zeitpunkt, als die Meßtechnik noch nicht jenen Grad von Genauigkeit erreicht hatte, der z. B. die oben angeführten Messungen kennzeichnet. Bei den älteren Messungen von Coster u. a., deren großer Wert darin lag, daß sie die Aufstellung des Niveauschemas der Elemente usw. ermöglichten, dürfte man die zufälligen Fehler auf ungefähr denselben Betrag wie bei den neuen Schrörschen, das ist auf $\pm$ 0,3 X-E., schätzen können. Es ist schwer zu verstehen, wie es möglich ist, daß diese verhältnismäßig großen

* Ann. d. Phys. **80**, 297, 1926.

** Eine solche systematische Abweichung wäre, wenn reell, ja leicht zu verstehen, weil Schrör die langwellige Kante der Linien mißt, während alle anderen Messungen sich auf das Schwärzungsmaximum der Linien beziehen.

Tabelle 7.

| Linie | Schrör — Coster — 54 | Friman-W. — Coster | Friman-W. — Schrör | Linie | Schrör — Coster — 54 | Friman-W. — Coster | Friman-W. — Schrör |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 73 Ta $L\alpha_2$ | 0 | + 40 | — 14 | 81 Tl $L\alpha_1$ | — 9 | + 22 | — 23 |
| $\alpha_1$ | — 2 | + 60 | + 8 | $\beta_1$ | — 3 | + 33 | — 18 |
| $\beta_1$ | + 10 | + 69 | + 5 | $\beta_2$ | — 13 | + 36 | — 5 |
| $\beta_2$ | — 1 | + 90 | + 37 | $\gamma_1$ | — 3 | + 42 | — 9 |
| $\gamma_1$ | + 2 | + 87 | + 31 | 82 Pb $L\alpha_1$ | + 7 | + 56 | — 5 |
| 74 W $L\alpha_2$ | + 7 | — 14 | — 75 | $\gamma_1$ | + 9 | + 93 | + 30 |
| $\alpha_1$ | — 3 | — 12 | — 63 | 90 Th $L\alpha_1$ | — 3 | + 63 | + 12 |
| $\beta_1$ | — 8 | 0 | — 46 | $\beta_1$ | + 3 | + 97 | + 40 |
| $\beta_2$ | — 15 | + 12 | — 27 | $\beta_2$ | — 6 | + 84 | + 36 |
| $\gamma_1$ | — 11 | + 77 | + 34 | $\gamma_1$ | — 6 | + 73 | + 25 |
| 78 Pt $L\alpha_2$ | — 3 | + 34 | — 17 | 92 U $L\alpha_1$ | + 4 | + 41 | — 17 |
| $\alpha_1$ | — 4 | + 25 | — 25 | $\beta_1$ | — 6 | + 44 | — 4 |
| $\beta_1$ | — 5 | + 36 | — 13 | $\beta_2$ | + 1 | + 39 | — 16 |
| $\beta_2$ | — 2 | + 24 | — 28 | $\gamma_1$ | — 5 | + 76 | + 27 |
| $\gamma_1$ | + 8 | + 54 | — 8 | | | | |

Fehler der älteren Messungen bei einer ganzen Reihe von Elementen ausnahmlos an den sieben Jahre später ausgeführten Messungen von Schrör wieder auftreten (Tabelle 7). Der verblüffende Parallellismus

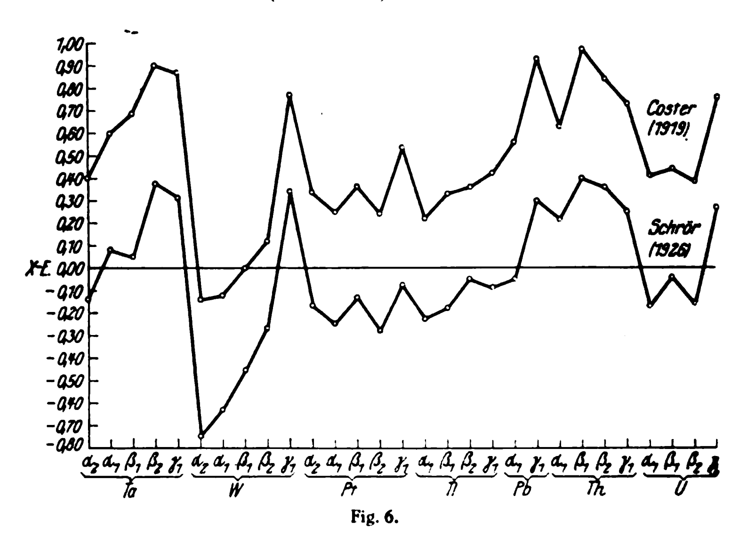



Fig. 6.

der Messungsfehler bei den älteren Arbeiten und bei den Schrörschen Bestimmungen ergibt sich am besten aus Fig. 6, in der die Abweichungen zwischen den Messungen von Schrör bzw. Coster und den neuen von Friman und Wennerlöf dargestellt sind (siehe Tabelle 7). Da die

zufälligen Beobachtungsfehler in den Meßreihen von Friman und Wennerlöf, wie oben objektiv gezeigt worden ist, nur $^1/_{20}$ von denen in Schrör und Costers Messungen betragen, stellen die beiden Kurven praktisch genommen die Messungsfehler bei Schrör bzw. Coster dar. Wie aus der Figur hervorgeht, tritt jeder Messungsfehler der älteren Beobachtungsreihe mit nahe gleichem Betrag in den neuen Messungen wieder auf.

Ich will hier die Gelegenheit ergreifen, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. M. Siegbahn, der mir diese Untersuchung vorgeschlagen hat, für sein immer großes Entgegenkommen und Interesse für meine Arbeit herzlich zu danken.

Upsala, Physikalisches Institut der Universität, März 1928.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Bonn.)

# Über das Nachleuchten von Stickstoff und Sauerstoff in Luft.

Von **Karl Stöck** in Bonn.

(Eingegangen am 15. März 1928.)

Im Anschluß an die Mitteilung von Herzberg werden analoge Beobachtungen bei Funkenentladungen beschrieben.

In dieser Zeitschrift teilt G. Herzberg* mit, daß er in Luft bei Anregung mittels der elektrodenlosen Ringentladung je nach dem Druck sowohl das gelbe Stickstoffnachleuchten (das Spektrum zeigt die schon von Lewis beobachteten Banden im Rot, Gelb und Grünen) als auch das grünliche Nachleuchten beobachten konnte, welches ein kontinuierliches Spektrum mit einem Maximum im Rot, nach Violett zu an Intensität abnehmend, zeigt. Dies Spektrum wird dem nachleuchtenden Sauerstoff zugeschrieben.

Analoge Beobachtungen wurden im Laufe des vorigen Jahres von mir gemacht, und zwar bei dem Nachleuchten, welches in einem seitlichen Ansatzrohr senkrecht zur Entladungsbahn einer Geisslerröhre auftritt.

Oberhalb einem Drucke von 2,8 mm Hg tritt ein grünlichweißes Nachleuchten auf, welches ein wie oben beschriebenes Spektrum zeigt. Bei 13 mm Hg tritt in das Ansatzrohr eine scharf begrenzte grünlichgelbe Flamme hinein (kurzes, schnell abklingendes Nachleuchten). Unter 4 mm Hg ist die Nachleuchterscheinung weniger intensiv, aber erfüllt nebelartig den größeren Teil des Ansatzrohres.

Bei weiterem Evakuieren verschwindet (bei etwa 2,8 mm Druck) plötzlich das grünliche Nachleuchten vollständig. Herzberg vermutet hier ein tiefes Minimum der Nachleuchterscheinungen, wenn nicht gar ein Verschwinden derselben. Eine aus der Entladungsbahn nachdringende schwächere, stahlblaue Leuchterscheinung scheint die grünliche Gaswolke von der Entladungsbahn wegzutreiben; bei einem ganz bestimmten Druckbereich ist die stahlblaue Gaswolke am äußeren Rande noch grünlich umsäumt und geht bei weiterer Verdünnung des Füllgases allmählich in das gelbrötliche Stickstoffnachleuchten über, welches bei etwa 0,6 mm Hg als lange nachleuchtender Nebel alle Teile der Röhre gleichmäßig erfüllt.

* ZS. f. Phys. **46**, 878—893, 1928.

Bei 0,1 mm Hg ist die gelbrote Nachleuchterscheinung so gut wie verschwunden; nur eine schmale, schwach violett leuchtende „Lichtrute“, die bei Annäherung der Hand an die Röhrenwand stark abgelenkt (abgestoßen) wird, zieht sich axial durch das Ansatzrohr hindurch. Eine analoge Erscheinung beobachtete J. J. Thomsen* bei der elektrodenlosen Ringentladung.

An dem Ende des Ansatzrohres scheinen hohe Spannungen aufzutreten; mehrmals schlugen bei der Apparatur des Verfassers Funken von dort auf Teile der Stromzuleitungen über, während andere Teile der Röhre diesen Drähten näher waren. Die Glaswand am Ende des Ansatzrohres wurde in zwei Fällen dabei durchschlagen.

Wird in die Entladungsbahn eine geringe Menge Schwefeldampf eingebracht, so färbt sich die vorher grünlich leuchtende Flamme (bei Drucken über 4 mm) intensiv hellblau; die nebelartige Gaswolke bei Drucken zwischen 4 und 2,8 mm Hg wird schwach kornblumenblau gefärbt. Dagegen tritt bei Drucken von mehreren zehntel Millimetern das orangefarbene, minutenlang dauernde Stickstoffnachleuchten wie bei reinem Stickstoff auf. Der Sauerstoff wird anscheinend von dem Schwefel gebunden und stört das Nachleuchten des Stickstoffs nicht, allerdings nur solange die Röhre nicht stark erhitzt ist, wannselbst die eventuell entstandene Schwefelverbindung wieder zu zerfallen scheint.

Bei allen Nachleuchterscheinungen konnte (oft einige Minuten, nachdem das Auge keinen Lichteindruck mehr wahrnahm) bei plötzlichem Zutreten von Luft von Atmosphärendruck am geschlossenen Ende des Ansatzrohres ein Lichtblitz von der Farbe der vorhergegangenen Leuchterscheinung wahrgenommen werden.

Bonn, den 1. März 1928

* Phil. Mag. (7) **4**, 1927.





# Präzisionsmessungen in der $K$-Serie der Elemente Chrom bis Nickel.

Von **Sigurd Eriksson** in Upsala.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 9. März 1928.)

**Mit dem Präzisions-Tubusspektrometer von Siegbahn und Larsson sind die $K$-Linien $\alpha_2$, $\alpha_1$, $\beta'$, $\beta_1$ und $\beta_2$ der Elemente Cr, Mn, Fe, Co und Ni (außer Cr$\beta'$) in erster Ordnung, die Linien $\alpha_2$ und $\alpha_1$ bei Co und Ni auch in zweiter Ordnung ausgemessen worden*.**

Siegbahn und Ray** haben seinerzeit die Wellenlängendifferenz $\Delta\lambda$ im $K\alpha$-Dublett der Elemente der Eisengruppe gemessen und als Funktion der Ordnungszahl $Z$ graphisch dargestellt. Das von ihnen mitgeteilte $\Delta\lambda$-$Z$-Diagramm zeigt im fraglichen Gebiet eine bedeutende Abweichung von dem übrigens glatten Abfall von größeren zu kleineren Ordnungszahlen. Diese Veränderung im Kurvenverlauf wird damit in Zusammenhang gebracht, daß nach Bohr in der bezüglichen Elementenreihe eine Vervollständigung der inneren $M$-Schale stattfinden soll. (Die Siegbahn-Raysche Kurve wurde bis herab zu 16 S, unter Benutzung früherer Messungen von Hjalmar, ausgezogen. Dabei zeigte sich eine ähnliche, aber weniger ausgeprägte Anomalie auch für 19 K und 17 Cl, wo nach Bohr eine Ausfüllung der äußeren $M$-Schale stattfindet. Spätere Messungen von Bäcklin***, die sich bis herab zu 13 Al erstreckten, gaben indessen $\Delta\lambda$-Werte, die mit einer regelmäßig abfallenden Kurve von höheren Atomnummern durch 30 Zn, 20 Ca und 16 S zusammenfallen.)

Nachdem die Meßgenauigkeit durch das im hiesigen Institut von Siegbahn und Larsson konstruierte neue Präzisions-Tubusspektrometer erheblich gesteigert worden ist, hat Larsson**** mit diesem Instrument Messungen in der $K$-Serie der Elemente Fe und Mo ausgeführt, wobei für die Wellenlängendifferenz im Fe$K\alpha$-Dublett ein kleinerer Wert als der von Siegbahn und Ray gefundene erhalten wurde. Es schien daher wünschenswert, mit demselben Apparat die $K\alpha$-Linien aller eingangs erwähnten Elemente von neuem auszumessen. Im übrigen stellen die hier dargelegten Messungen eine Fortführung der einheitlichen Neumessung

* Linienbezeichnungen nach Siegbahn.

** M. Siegbahn und B. B. Ray, Ark. f. Mat., Astr. och Fys. **18**, Nr. **19**, 1924.

*** E. Bäcklin, ZS. f. Phys. **33**, 547, 1925.

**** A. Larsson, Phil. Mag. (7) **3**, 1136, 1927.

der Röntgenspektren dar, die in einer Reihe von Mitteilungen aus dem hiesigen Institut schon zum Teil veröffentlicht worden ist.

Das Instrument und dessen Einjustierung sind vorher ausführlich in der erwähnten Arbeit von Larsson beschrieben worden. Auch die übrige Apparatur war die von ihm benutzte mit den Veränderungen, die von Kellström* mitgeteilt sind. Von einem näheren Eingehen auf das Meßverfahren kann ich auch hier absehen und auf die Arbeit von Larsson verweisen.

Als Gitter wurde Kalkspat benutzt, und zwar das mit Pk 1 bezeichnete und von der Firma Steeg & Reuter in Homburg gelieferte Kristallexemplar. Die untersuchten Elemente wurden in metallischer Form an der Antikathode angebracht. Bei allen Aufnahmen wurde der Tubus II verwendet, dessen Länge 622,11 mm beträgt. Die Breite des Tubusspaltes war 0,02 mm, außer bei den Aufnahmen von $\beta'$ und $\beta_2$, wo sie 0,03 mm betrug. Die Spannung wurde bei 20 bis 30 kV und die Stromstärke bei 7 bis 8 mA gehalten.

Für die Linien $\alpha_1$ und $\beta_1$ wurde der Glanzwinkel $\varphi_t$ in erster Ordnung, für $\alpha_1$ bei Co und Ni auch in zweiter Ordnung, nach der Siegbahnschen Umlegungsmethode ausgemessen. Das Resultat dieser absoluten Messungen findet sich in den Tabellen 1 und 2. Aus den beiden Lagen des Kristalls in bezug auf das Tubussystem bei den zwei „symmetrischen“ Aufnahmen ist der Winkel $2\varphi_0$ erhalten (Drehwinkel des Kristalls $180 \pm 2\varphi_0$). Dieser Wert ist etwas kleiner oder größer als der doppelte $\varphi_t$-Wert, je nachdem die Aufnahmen „direkt“ oder „gekreuzt“ sind. Wird der Abstand $a$** der Linien auf der Platte gemessen und der entsprechende Winkelwert $2\Delta\varphi$ berechnet, so ist der gesuchte Winkel $\varphi$ gleich $\varphi_0 + \Delta\varphi$ oder $\varphi_0 - \Delta\varphi$. Der auf $18^0$ C reduzierte Glanzwinkel $\varphi_{18}$ ergibt sich aus $\varphi_t$ durch Addition des in Sekunden ausgedrückten Korrektionswinkels***

$$d\varphi = 2{,}15\,(t - 18)\operatorname{tg}\varphi.$$

Die Temperatur $t$ wurde während der Exposition vier- bis achtmal abgelesen und der Mittelwert dieser Ablesungen, der sich in den Tabellen findet, bei Berechnung der Temperaturkorrektion benutzt. Wegen der leider recht hohen Temperatur beträgt diese Korrektion im schlimmsten Falle 7,7″ in erster und 16,2″ in zweiter Ordnung.

---

* G. Kellström, ZS. f. Phys. **41**, 516, 1927.

** Ein Minuszeichen vor $a$ in der Tabelle 1 deutet eine gekreuzte Aufnahme an.

*** Siehe A. Larsson, l. c.



Tabelle 1. Absolute Messungen in erster Ordnung.

| Platte | Linie | Temp. | $2\varphi_0$ | $a$ (mm) | $2\Delta\varphi$ | $\varphi_t$ | $\varphi_{18}$ | $\lambda$ (X.E.) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| En 24 | Cr $K\alpha_1$ | 26,8 | 44° 15′ 11,9″ | 0,6748 | 3′ 43,7″ | 22° 9′ 27,8″ | 22° 9′ 35,3″ | 2285,054 |
| 25 | | 26,6 | 44 15 14,5 | 0,6588 | 3 38,4 | 22 9 26,5 | 22 9 34,0 | 2285,0[illegible]9 |
| 26 | | 26,6 | 44 25 10,5 | −1,1348 | 6 16,3 | 22 9 27,1 | 22 9 34,6 | 2285,035 |
| 27 | | 26,9 | 44 25 8,2 | −1,1315 | 6 15,2 | 22 9 26,5 | 22 9 34,2 | 2285,024 |
| | | | | | | Mittel: | 22° 9′ 34,5″ | 2285,033 |
| 28 | Cr $K\beta_1$ | 26,0 | 40 5 4,4 | 0,9186 | 5 4,6 | 20 5 4,5 | 20 5 10,8 | 2080,561 |
| 36 | | 24,5 | 40 5 11,5 | 0,9154 | 5 3,5 | 20 5 7,5 | 20 5 12,6 | 2080,611 |
| | | | | | | Mittel: | 20° 5′ 11,7″ | 2080,586 |
| 29 | Mn $K\alpha_1$ | 25,7 | 40 25 16,5 | 0,9786 | 5 24,5 | 20 15 20,5 | 20 15 26,6 | 2097.533 |
| 30 | | 24,6 | 40 25 13,1 | 0,9882 | 5 27,6 | 20 15 20,4 | 20 15 25,6 | 2097.510 |
| 31 | | 24,9 | 40 40 7,3 | −1,7155 | 9 28,8 | 20 15 19,3 | 20 15 24,8 | 2097.488 |
| 32 | | 24,7 | 40 40 4,6 | −1,7047 | 9 25,2 | 20 15 19,7 | 20 15 25,0 | 2097.494 |
| | | | | | | Mittel: | 20° 15′ 25,5″ | 2097.506 |
| 33 | Mn $K\beta_1$ | 24,5 | 36 35 13,8 | 0,9763 | 5 23,7 | 18 20 18,8 | 18 20 23,4 | 1906.189 |
| 34 | | 24,6 | 36 35 8,8 | 0,9934 | 5 29,4 | 18 20 19,1 | 18 20 23,8 | 1906.200 |
| | | | | | | Mittel: | 18° 20′ 23,6″ | 1906.195 |
| 1 | Fe $K\alpha_1$ | 20,0 | 37 5 12,2 | 1,1808 | 6 31,5 | 18 35 51,9 | 18 35 53,3 | 1932,094 |
| 2 | | 20,0 | 37 15 10,6 | −0,6323 | 3 29,6 | 18 35 50,5 | 18 35 52,0 | 1932,058 |
| 3 | | 20,3 | 37 5 12,0 | 1,1784 | 6 30,7 | 18 35 51,4 | 18 35 53,1 | 1932,089 |
| 4 | | 20,8 | 37 20 10,4 | −1,5395 | 8 30,4 | 18 35 50,0 | 18 35 52,1 | 1932,061 |
| | | | | | | Mittel: | 18° 35′ 52,6″ | 1932,076 |
| 38 | Fe $K\beta_1$ | 25,6 | 33 35 14,3 | 0,5463 | 3 1,1 | 16 49 7,7 | 16 49 12,6 | 1753,019 |
| 39 | | 24,2 | 33 35 10,5 | 0,5614 | 3 6,1 | 16 49 8,3 | 16 49 12,3 | 1753,007 |
| | | | | | | Mittel: | 16° 49′ 12,5″ | 1753,013 |
| 15 | Co $K\alpha_1$ | 26,5 | 34 10 12,3 | 1,1454 | 6 19,8 | 17 8 16,1 | 17 8 21,6 | 1785,294 |
| 16 | | 25,9 | 34 10 11,5 | 1,1505 | 6 21,5 | 17 8 16,5 | 17 8 21,6 | 1785.294 |
| 17 | | 26,9 | 34 25 11,5 | −1,5730 | 8 41,5 | 17 8 15,0 | 17 8 20,8 | 1785.272 |
| 18 | | 27,5 | 34 25 8,6 | −1,5624 | 8 38,0 | 17 8 15,3 | 17 8 21,4 | 1785,289 |
| | | | | | | Mittel: | 17° 8′ 21,4″ | 1785,287 |
| 21 | Co $K\beta_1$ | 28,8 | 30 55 10,7 | 0,5081 | 2 48,5 | 15 28 59,6 | 15 29 6,0 | 1617,423 |
| 22 | | 27,5 | 30 55 12,7 | 0,5121 | 2 49,8 | 15 29 1,3 | 15 29 6,9 | 1617,448 |
| | | | | | | Mittel: | 15° 29′ 6,5″ | 1617,436 |
| 5 | Ni $K\alpha_1$ | 20,3 | 31 35 10,3 | 1,2203 | 6 44,6 | 15 50 57,4 | 15 50 58,7 | 1654,545 |
| 6 | | 20,1 | 31 35 13,8 | 1,2003 | 6 38,0 | 15 50 55,9 | 15 50 57,2 | 1654,503 |
| 7 | | 20,6 | 31 50 8,5 | −1,5020 | 8 18,0 | 15 50 55,3 | 15 50 56,9 | 1654,494 |
| 8 | | 20,2 | 31 50 12,0 | −1,5135 | 8 21,8 | 15 50 55,1 | 15 50 56,4 | 1654.480 |
| 9 | | 20,5 | 31 35 16,1 | 1,1899 | 6 34,5 | 15 50 55,3 | 15 50 56,8 | 1654,491 |
| | | | | | | Mittel: | 15° 50′ 57,2″ | 1654,503 |
| 12 | Ni $K\beta_1$ | 25,5 | 28 30 11,7 | 1,1779 | 6 30,5 | 14 18 21,1 | 14 18 25,2 | 1497,057 |
| 13 | | 27,1 | 28 30 10,5 | 1,1702 | 6 28,0 | 14 18 19,3 | 14 18 24,3 | 1497,032 |
| | | | | | | Mittel: | 14° 18′ 24,8″ | 1497,045 |

Tabelle 2. Absolute Messungen in zweiter Ordnung.

| Platte | Linie | Temp. | $2\varphi_0$ | $a$ (mm) | $2\Delta\varphi$ | $\varphi_t$ | $\varphi_{18}$ | $\lambda$ (X.E.) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| En 19 | Co $K\alpha_1$ | 28,1 | 72°5'16,7" | 1,3159 | 7'16,3" | 36°6'16,5" | 36°6'32,3" | 1785,262 |
| 20 | | 28,5 | 72 5 10,6 | 1,3428 | 7 25,2 | 36 6 17,9 | 36 6 34,1 | 1785,284 |
| | | | | | | Mittel: | 36°6'33,2" | 1785,273 |
| 10 | Ni $K\alpha_1$ | 22,3 | 66 5 17,8" | 1,2388 | 6 50,7 | 33 6 4,3 | 33 6 10,3 | 1654,458 |
| 11 | | 23,7 | 66 5 10,4 | 1,2415 | 6 51,6 | 33 6 1,0 | 33 6 9,0 | 1654,442 |
| | | | | | | Mittel: | 33°6' 9,7" | 1654,450 |

Bei Berechnung der Wellenlänge $\lambda$ ist als Gitterkonstante bei 18° C in erster Ordnung der Siegbahnsche Wert $d_1 = 3029{,}040$ X-E. ($\log 2\,d_1 = 3{,}782\,3350$) benutzt. In zweiter Ordnung ist mit dem für die Abweichung vom Braggschen Gesetz korrigierten Wert $d_2 = 3029{,}345$ X-E. ($\log 2\,d_2 = 3{,}782\,3787$) gerechnet*.

$\alpha_2$ ist relativ zu $\alpha_1$, $\beta_2$ und $\beta'$ relativ zu $\beta_1$ gemessen worden. Das Resultat dieser relativen Messungen findet sich in den Tabellen 3 und 4. Aus dem Abstand $a$ der auszumessenden Linie von der Bezugslinie wird die entsprechende Glanzwinkeldifferenz $\Delta\varphi$ und dann $\varphi_{18}$ und $\lambda$ berechnet.

Wegen der großen erforderlichen Expositionsdauer, 9 bis 10 Stunden, wurden $\beta_2$ und $\beta'$ durch eine besondere, einseitige Exposition, und zwar nur eine für jedes Element, aufgenommen. Übrigens betrug die Expositionsdauer einer einseitigen Aufnahme für $\alpha_1$ $\alpha_2$ etwa 0,5 und 2 Stunden in bzw. erster und zweiter Ordnung, für $\beta_1$ etwa 1,5 Stunden.

Die Platten mit den Aufnahmen von $\alpha_1$, $\alpha_2$ und $\beta_1$ wurden in einem Gaertnerschen, auf 0,0001 mm ablesbaren Komparator ausgemessen. Dabei wurde immer auf die geschätzte maximale Schwärzung eingestellt. Für jede Linie wurden fünf Ablesungen an je drei verschiedenen Stellen der Mikrometerschraube gemacht. Wie aus den Tabellen hervorgeht, erreicht der durchschnittliche Fehler im $\varphi$-Wert bei keiner Messung 1" ($a = 0{,}003$ mm), was einer Wellenlänge von höchstens 0,03 X-E. entspricht. Die $\lambda$-Werte der erwähnten Linien sind daher mit drei Dezimalen angegeben worden. Die schwachen $\beta_2$- und die diffusen $\beta'$-Linien wurden in einem Komparator mit kleiner Vergrößerung ausgemessen. Der Fehler im Wellenlängenwert dieser Linien dürfte nicht 0,2 X-E. überschreiten.

Tabelle 5 gibt eine Zusammenstellung der $\lambda$-Mittelwerte (sowie einiger $\Delta\lambda$-Werte) aus der ersten Ordnung für sämtliche gemessene Linien nebst den entsprechenden $\frac{\nu}{R}$- und $\sqrt{\frac{\nu}{R}}$-Werten $\left(\nu = \frac{1}{\lambda}\right)$. Für die

* Siehe A. Larsson, ZS. f. Phys. 41, 507, 1927.

Tabelle 3. Relative Messungen in erster Ordnung.

| Platte | Linie | $a$ (mm) | $\Delta\varphi$ | $\varphi_{18}$ | $\lambda$ (X.E.) |
|---|---|---|---|---|---|
| En 24 | Cr $K\alpha_2$ | 0,4231 | 2′ 20,3″ | 22°11′55,6″ | 2288,870 |
| 25 | | 0,4297 | 2 22,5 | 22 11 56,5 | 2288,894 |
| 26 | | 0,4319 | 2 23,2 | 22 11 57,8 | 2288,929 |
| 27 | | 0,4333 | 2 23,7 | 22 11 57,9 | 2288,933 |
| | | Mittel: | 2′ 22,4″ | 22°11′57,0″ | 2288,907 |
| 37 | Cr $K\beta_2$ | 1,517 | 8 23,0 | 19 56 49,0 | 2066,71 |
| 29 | Mn $K\alpha_2$ | 0,4329 | 2 23,5 | 20 17 50,1 | 2101,516 |
| 30 | | 0,4344 | 2 24,0 | 20 17 49,6 | 2101,477 |
| 31 | | 0,4351 | 2 24,3 | 20 17 49,1 | 2101,464 |
| 32 | | 0,4381 | 2 25,3 | 20 17 50,3 | 2101,497 |
| | | Mittel: | 2′ 24,3″ | 20°17′49,8″ | 2101,489 |
| 35 | Mn $K\beta_2$ | 1,399 | 7 44,0 | 18 12 40,0 | 1893,27 |
| 35 | Mn $K\beta'$ | 0,464 | 2 34,0 | 18 22 58,0 | 1910,50 |
| 1 | Fe $K\alpha_2$ | 0,4268 | 2 21,5 | 18 38 14,8 | 1936,033 |
| 2 | | 0,4258 | 2 21,2 | 18 38 13,2 | 1935,988 |
| 3 | | 0,4256 | 2 21,1 | 18 38 14,2 | 1936,016 |
| 4 | | 0,4281 | 2 21,9 | 18 38 14,0 | 1936,011 |
| | | Mittel: | 2′ 21,4″ | 18°38′14,1″ | 1936,012 |
| 40 | Fe $K\beta_2$ | 1,307 | 7 15,0 | 16 41 58,0 | 1740,80 |
| 40 | Fe $K\beta'$ | 0,371 | 2 3,0 | 16 51 15,0 | 1756,46 |
| 15 | Co $K\alpha_2$ | 0,4185 | 2 18,8 | 17 10 40,4 | 1789,190 |
| 16 | | 0,4160 | 2 17,9 | 17 10 39,5 | 1789,164 |
| 17 | | 0,4196 | 2 19,1 | 17 10 39,9 | 1789,175 |
| 18 | | 0,4223 | 2 20,0 | 17 10 41,4 | 1789,217 |
| | | Mittel: | 2′ 19,0″ | 17°10′40,3″ | 1789,187 |
| 23 | Co $K\beta_2$ | 1,258 | 6 57,0 | 15 22 9,0 | 1605,62 |
| 23 | Co $K\beta'$ | 0,288 | 1 35,0 | 15 30 41,0 | 1620,11 |
| 5 | Ni $K\alpha_2$ | 0,4104 | 2 16,1 | 15 53 14,8 | 1658,390 |
| 6 | | 0,4141 | 2 17,3 | 15 53 14,5 | 1658,382 |
| 7 | | 0,4115 | 2 16,4 | 15 53 13,3 | 1658,348 |
| 8 | | 0,4085 | 2 15,4 | 15 53 11,8 | 1658,305 |
| 9 | | 0,4109 | 2 16,2 | 15 53 13,0 | 1658,340 |
| | | Mittel: | 2′ 16,3″ | 15°53′13,5″ | 1658,353 |
| 41 | Ni $K\beta_2$ | 1,213 | 6 42,0 | 14 11 43,0 | 1485,61 |
| 14 | Ni $K\beta'$ | 0,217 | 1 12,0 | 14 19 37,0 | 1499,10 |

Tabelle 4. Relative Messungen in zweiter Ordnung.

| Platte | Linie | $a$ (mm) | $\Delta\varphi$ | $\varphi_{18}$ | $\lambda$ (X.E.) |
|---|---|---|---|---|---|
| En 19 | Co $K\alpha_2$ | 0,9930 | 5′ 29,2″ | 36° 12′ 1,5″ | 1789,166 |
| 20 | | 0,9888 | 5 27,8 | 36 12 1,9 | 1789,171 |
| | | Mittel: | 5′ 28,5″ | 36° 12′ 1,7″ | 1789,169 |
| 10 | Ni $K\alpha_2$ | 0,9469 | 5 14,0 | 33 11 24,3 | 1658,319 |
| 11 | | 0,9488 | 5 14,6 | 33 11 23,6 | 1658,310 |
| | | Mittel: | 5′ 14,3″ | 33° 11′ 24,0″ | 1658,315 |

Rydbergsche Konstante $R$ ist der Paschensche Wert $\log R = 5{,}040\,3531$ benutzt.

Werden die in der Tabelle 5 angegebenen $\Delta\lambda$-Werte für das $K\alpha$-Dublett in ein $\Delta\lambda$-$Z$-Diagramm eingezeichnet, so ergibt sich, daß der von Siegbahn und Ray gefundene „Buckel" noch immer besteht, obschon die Abweichung von einem kontinuierlichen Kurvenverlauf ein wenig kleiner ausfällt als bei den früheren Messungen (siehe Fig. 1). Die Abweichungen der neuen $\Delta\lambda$-Werte von den früheren betragen bei Co, Fe und Mn bzw. 0,29, 0,28 und 0,10 X-E. Der Grund für diese Abweichungen dürfte in der Linienstruktur zu suchen sein. Wie Aufnahmen dieser Dubletts in höheren Ordnungen zeigen, sind nämlich diese Linien keine Einfachlinien, sondern unaufgelöste Multiplettlinien. Bei der Ausmessung liegt eine gewisse Willkür daher vor, indem man entweder

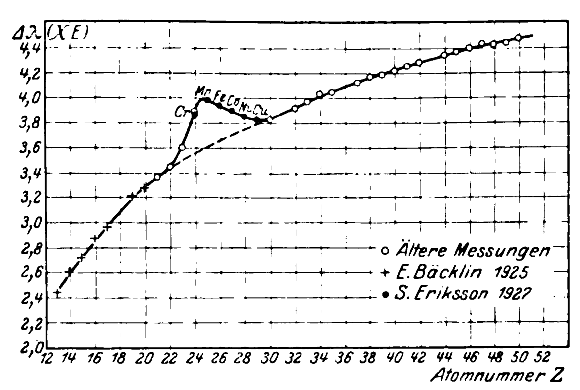



Fig. 1.

auf das Schwärzungsmaximum oder auf die Linienmitte einstellen kann. In keinem Falle ist eine sehr scharfe Definition der Einstellung möglich. Für Fe stimmt mein $\Delta\lambda$-Wert mit dem von Larsson (l. c.) erhaltenen (3,92 X-E.) gut überein.

Hinsichtlich der fraglichen Anomalie im $\Delta\lambda$-$Z$-Diagramm sei erwähnt, daß Thoraeus* bei Messungen in der $L$-Serie der betreffenden Elemente ähnliche Abweichungen im Verlauf der $\Delta\lambda$-$Z$-Kurven für die $Ll\eta$- und $L\alpha\beta_1$-Dubletts, wo dieselbe Niveaudifferenz ($L_{II}\,L_{III}$) wie bei dem $K\alpha_1\alpha_2$-Dublett auftritt, gefunden hat.

In der $K$-Serie der uns hier interessierenden Elemente wurden seinerzeit Messungen von Siegbahn und Dolejšek** ausgeführt. Die

* R. Thoraeus, Phil. Mag. (7) **1**, 312, 1926.

** M. Siegbahn und V. Dolejšek, ZS. f. Phys. **10**, 159, 1922.

Tabelle 5. Zusammenstellung der Meßresultate.

| Linie | $\lambda$ (X-E.) | $\Delta\lambda$ (X-E.) | $\frac{\nu}{R}$ | $\sqrt{\frac{\nu}{R}}$ |
|---|---|---|---|---|
| Cr $K\alpha_2$ | 2288,907 | 3,874 | 398,124 | 19,9531 |
| Cr $K\alpha_1$ | 2285,033 | | 398,799 | 19,9700 |
| Cr $K\beta_1$ | 2080,586 | — | 437,987 | 20,9281 |
| Cr $K\beta_2$ | 2066,71 | — | 440,93 | 20,998 |
| Mn $K\alpha_2$ | 2101,489 | 3,983 | 433,631 | 20,8238 |
| Mn $K\alpha_1$ | 2097,506 | | 434,454 | 20,8436 |
| Mn $K\beta'$ | 1910,50 | 4,30 | 476,98 | 21,840 |
| Mn $K\beta_1$ | 1906,195 | | 478,057 | 21,8645 |
| Mn $K\beta_2$ | 1893,27 | — | 481,32 | 21,939 |
| Fe $K\alpha_2$ | 1936,012 | 3,936 | 470,694 | 21,6955 |
| Fe $K\alpha_1$ | 1932,076 | | 471,653 | 21,7176 |
| Fe $K\beta'$ | 1756,46 | 3,45 | 518,81 | 22,777 |
| Fe $K\beta_1$ | 1753,013 | | 519,831 | 22,7998 |
| Fe $K\beta_2$ | 1740,80 | — | 523,48 | 22,880 |
| Co $K\alpha_2$ | 1789,187 | 3,900 | 509,321 | 22,5681 |
| Co $K\alpha_1$ | 1785,287 | | 510,433 | 22,5928 |
| Co $K\beta'$ | 1620,11 | 2,67 | 562,47 | 23,717 |
| Co $K\beta_1$ | 1617,436 | | 563,404 | 23,7361 |
| Co $K\beta_2$ | 1605,62 | — | 567,55 | 23,823 |
| Ni $K\alpha_2$ | 1658,353 | 3,850 | 549,503 | 23,4415 |
| Ni $K\alpha_1$ | 1654,503 | | 550,781 | 23,4687 |
| Ni $K\beta'$ | 1499,10 | 2,05 | 607,88 | 24,655 |
| Ni $K\beta_1$ | 1497,045 | | 608,712 | 24,6721 |
| Ni $K\beta_2$ | 1485,61 | — | 613,40 | 24,767 |

von ihnen gefundenen $\lambda$-Werte für $\alpha_1$, $\beta_1$ und $\beta_2$* sind meistens ein wenig kleiner als meine, und die maximale Abweichung beträgt 0,33 X-E. Mein $\lambda$-Wert für Fe$K\alpha_1$ stimmt mit dem von Larsson (l. c.) erhaltenen $\lambda = 1932{,}066$ X-E. gut überein. Die Differenz 0,01 X-E. entspricht einem Winkel von 0,3″. Shearer** hat die Ni$K\alpha$-Linien ausgemessen und die mit den vorliegenden weniger gut übereinstimmenden Werte $\lambda\alpha_1 = 1654{,}03$ und $\lambda\alpha_2 = 1658{,}09$ X-E. gefunden. Die durchschnittlichen Fehler gibt er zu 0,17 bzw. 0,15 X-E. an.

Die $\beta'$-Linie, langwelliger Satellit zu $\beta_1$, wurde im fraglichen Gebiet zuerst von Siegbahn und Dolejšek (l. c.) ausgemessen. Bei der von ihnen benutzten Dispersion war jedoch $\beta'$ von $\beta_1$ nicht getrennt, und daher wurde diese Linie nicht in der Mitte, sondern an der Kante gemessen. Seljakow und Krasnikow*** gelang es, die beiden Linien $\beta'$, $\beta_1$ der Elemente Mn und Cr voneinander zu trennen. Der von ihnen angegebene $\lambda$-Wert für Mn$K\beta'$ ist 0,26 X-E. kleiner als der von mir ge-

* In der zitierten Arbeit mit $\gamma_1$ bezeichnet.

** J. Shearer, Phil. Mag. (7) 4, 745, 1927.

*** N. Seljakow und A. Krasnikow, ZS. f. Phys. 33, 601, 1925.

fundene. Ortner* hat auch die $\beta'$-Linie der Elemente der Eisenreihe untersucht. Wenn die Elemente in metallischer Form als emittierende Substanz verwendet wurden, erhielt er keine Trennung des Satellits von der Hauptlinie, außer bei Mn, wo er als Wellenlängendifferenz 4,6 X-E. angibt. (Cr wurde nicht untersucht.) Wurden dagegen verschiedenwertige Verbindungen benutzt, so war doch die Trennung erkennbar. Als Abstand Satellit–Hauptlinie ergaben sich dabei 3,7, 2,7 und 2,0 X-E. für bzw. Fe-, Co- und Ni-Verbindungen. Meine $\Delta\lambda$-Werte finden sich in Tabelle 5.

Da die Genauigkeit in den Wellenlängenmessungen zum Teil von der Schärfe der Linien abhängt und es sich gezeigt hat, daß im fraglichen Elementengebiet die $K$-Linien unschärfer sind als bei den schwereren Elementen, habe ich, um ein Maß für die Linienbreite zu erhalten und etwas über die Struktur der Linien zu erfahren, einige meiner Platten mit Hilfe des von Bäcklin** beschriebenen registrierenden Mikrophotometers von Siegbahn ausphotometriert. Die auf der halben Höhe der Photometerkurve gemessene Breite, durch die Übersetzungszahl des Photometers, hier 20, dividiert und um die Tubusspaltbreite vermindert, gibt die „Halbwertbreite" der Linie. Die so gewonnene Breite erwies sich, mit der durch diese ziemlich rohe Meßmethode erreichbaren Genauigkeit, als dieselbe für die Linien $\alpha_1$, $\alpha_2$ und $\beta_1$ sowohl untereinander als auch bei den verschiedenen hier untersuchten Elementen und kann zu 0,15 mm (1,5 X-E.) angegeben werden. (Zum Vergleich wurde die Breite von Cu $K\alpha_1$ in dieser Weise zu 0,85 X-E. bestimmt. Ehrenberg und v. Susich*** erhielten mit einer genaueren Methode als vergleichbaren Wert 0,70 X-E.) Die $\beta_2$-Linie war zu schwach und die $\beta'$-Linie von der überexponierten $\beta_1$-Linie nicht genügend getrennt, um eine Messung der Breite zu erlauben.

Die Linien $\alpha_1$ und $\alpha_2$ treten in erster Ordnung nicht völlig getrennt hervor. In der zweiten Ordnung (wo solche Aufnahmen vorgenommen sind) ist die Auflösung vollständig und die $\alpha_1$-Linie zeigt eine deutliche, auch auf den Aufnahmen in der ersten Ordnung hervortretende Verbreiterung gegen längere Wellenlängen. Fig. 2 und 3 zeigen Photogramme von Ni $K\alpha_1\,\alpha_2$ in bzw. erster und zweiter Ordnung. (Bei dem Cu $K\alpha$-Dublett sind die Linien schon in erster Ordnung ganz getrennt und vollkommen symmetrisch.) Die $\beta'$-Linie, obschon visuell von $\beta_1$ so weit

* G. Ortner, Wiener Ber. **135** [2a], 71, 1926; **136** [2a], 369, 1927.
** E. Bäcklin, ZS. f. Instrkde. **47**, 373, 1927.
*** W. Ehrenberg und G. v. Susich, ZS. f. Phys. **42**, 823, 1927.

getrennt, daß eine Ausmessung im Komparator möglich war (außer bei Cr), fällt mit $\beta_1$ teilweise zusammen. In Fig. 4 und 5 sieht man die Photogramme für Ni und Mn, wo der Abstand $\beta' \beta_1$ bzw. am kleinsten und größten ist. Bei Cr tritt $\beta'$, wie aus Fig. 6 ersichtlich, als eine diffuse

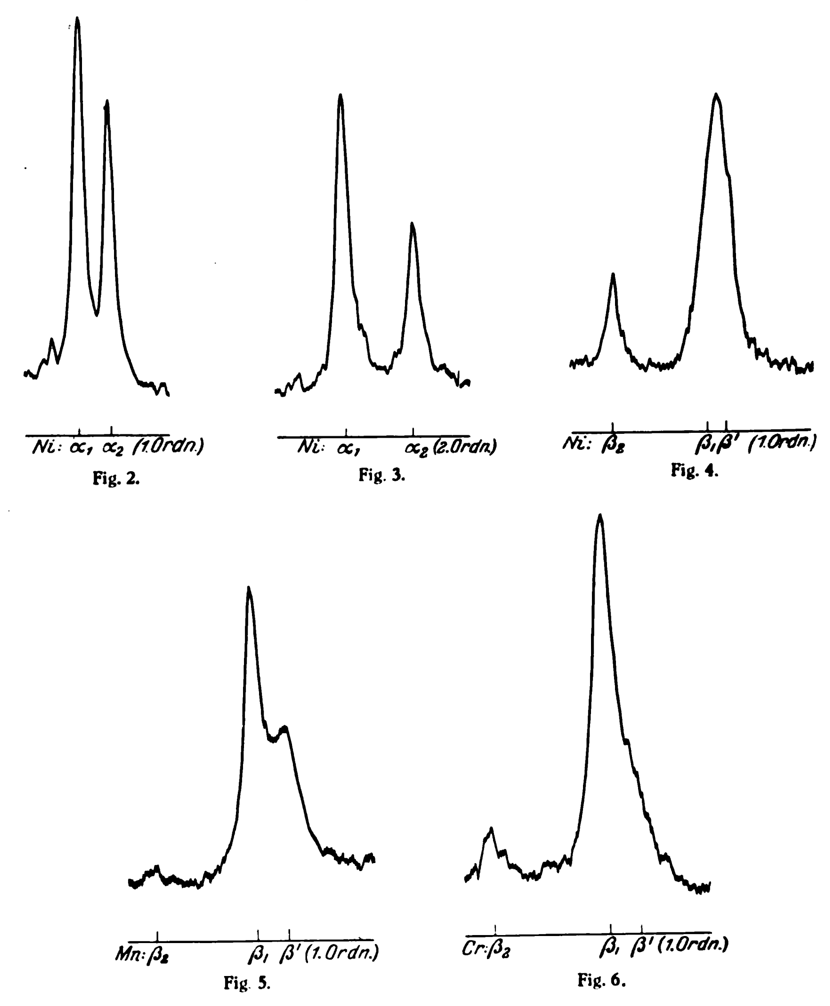



Fig. 2. Fig. 3. Fig. 4.

Fig. 5. Fig. 6.

Verbreiterung der $\beta_1$-Linie hervor und scheint Komplexstruktur zu zeigen. Auch Seljakow, Krasnikow und Stellezky* haben eine einseitige Verschwommenheit bei den $K\alpha$-Linien des bezüglichen Elementengebiets.

* N. Seljakow, A. Krasnikow und T. Stellezky, ZS. f. Phys. 45, 548, 1927.

sowie van der Tuuk* in den $L\alpha$-Linien der Elemente Co und Ni beobachtet.

Es ist in letzter Zeit mehrmals darauf hingewiesen worden**, daß man bei den Röntgenspektren in der betreffenden Elementenreihe, wo im Normalzustand eine unvollständige, innere Elektronenschale vorhanden ist, eigentlich Multiplettstruktur zu erwarten hat. Wenn diese höhere Multiplizität bei Elektronenübergängen zwischen Schalen innerhalb der inkompletten, wie im Falle der Emission von $\alpha_1$ und $\alpha_2$, auch nicht zu neuen, abtrennbaren Linien Anlaß gibt, könnte sie sich doch durch die hier besprochene asymmetrische Verbreiterung*** und Anomalie in der Wellenlängendifferenz dieser Linien bemerkbar machen. Bei Emission der Linie $\beta_1$, wo die unvollständige $M$-Schale direkt beteiligt ist, könnte sich die Multiplizität in neuen Linien äußern. Nach Coster und Druyvesteyn (l. c.) wäre die $\beta'$-Linie in dieser Weise zu deuten.

Herrn Professor Dr. M. Siegbahn bin ich für die Anregung zu dieser Arbeit sowie für die ausgezeichnete Apparatur, die mir zur Verfügung gestellt wurde, zu großem Dank verpflichtet.

* I. H. van der Tuuk, ZS. f. Phys. **41**, 326, 1927.

** D. Coster und F. P. Mulder, ZS. f. Phys. **38**, 264, 1926; D. Coster und M. I. Druyvesteyn, ebenda **40**, 765, 1927; I. H. van der Tuuk, l. c. und ebenda **44**, 737, 1927; D. Coster, ebenda **45**, 797, 1927.

*** Siehe D. Coster, l. c.

Tabelle 3. Relative Messungen in erster Ordnung.

| Platte | Linie | $a$ (mm) | $\Delta\varphi$ | $\varphi_{18}$ | $\lambda$ (X.E.) |
|---|---|---|---|---|---|
| En 24 | Cr $K\alpha_2$ | 0,4231 | 2′ 20,3″ | 22°11′55,6″ | 2288,870 |
| 25 | | 0,4297 | 2 22,5 | 22 11 56,5 | 2288,894 |
| 26 | | 0,4319 | 2 23,2 | 22 11 57,8 | 2288,929 |
| 27 | | 0,4333 | 2 23,7 | 22 11 57,9 | 2288,933 |
| | | Mittel: | 2′ 22,4″ | 22°11′57,0″ | 2288,907 |
| 37 | Cr $K\beta_2$ | 1,517 | 8 23,0 | 19 56 49,0 | 2066,71 |
| 29 | Mn $K\alpha_2$ | 0,4329 | 2 23,5 | 20 17 50,1 | 2101,516 |
| 30 | | 0,4344 | 2 24,0 | 20 17 49,6 | 2101,477 |
| 31 | | 0,4351 | 2 24,3 | 20 17 49,1 | 2101,464 |
| 32 | | 0,4381 | 2 25,3 | 20 17 50,3 | 2101,497 |
| | | Mittel: | 2′ 24,3″ | 20°17′49,8″ | 2101,489 |
| 35 | Mn $K\beta_2$ | 1,399 | 7 44,0 | 18 12 40,0 | 1893,27 |
| 35 | Mn $K\beta'$ | 0,464 | 2 34,0 | 18 22 58,0 | 1910,50 |
| 1 | Fe $K\alpha_2$ | 0,4268 | 2 21,5 | 18 38 14,8 | 1936,033 |
| 2 | | 0,4258 | 2 21,2 | 18 38 13,2 | 1935,988 |
| 3 | | 0,4256 | 2 21,1 | 18 38 14,2 | 1936,016 |
| 4 | | 0,4281 | 2 21,9 | 18 38 14,0 | 1936,011 |
| | | Mittel: | 2′ 21,4″ | 18°38′14,1″ | 1936,012 |
| 40 | Fe $K\beta_2$ | 1,307 | 7 15,0 | 16 41 58,0 | 1740,80 |
| 40 | Fe $K\beta'$ | 0,371 | 2 3,0 | 16 51 15,0 | 1756,46 |
| 15 | Co $K\alpha_2$ | 0,4185 | 2 18,8 | 17 10 40,4 | 1789,190 |
| 16 | | 0,4160 | 2 17,9 | 17 10 39,5 | 1789,164 |
| 17 | | 0,4196 | 2 19,1 | 17 10 39,9 | 1789,175 |
| 18 | | 0,4223 | 2 20,0 | 17 10 41,4 | 1789,217 |
| | | Mittel: | 2′ 19,0″ | 17°10′40,3″ | 1789,187 |
| 23 | Co $K\beta_2$ | 1,258 | 6 57,0 | 15 22 9,0 | 1605,62 |
| 23 | Co $K\beta'$ | 0,288 | 1 35,0 | 15 30 41,0 | 1620,11 |
| 5 | Ni $K\alpha_2$ | 0,4104 | 2 16,1 | 15 53 14,8 | 1658,390 |
| 6 | | 0,4141 | 2 17,3 | 15 53 14,5 | 1658,382 |
| 7 | | 0,4115 | 2 16,4 | 15 53 13,3 | 1658,348 |
| 8 | | 0,4085 | 2 15,4 | 15 53 11,8 | 1658,305 |
| 9 | | 0,4109 | 2 16,2 | 15 53 13,0 | 1658,340 |
| | | Mittel: | 2′ 16,3″ | 15°53′13,5″ | 1658,353 |
| 41 | Ni $K\beta_2$ | 1,213 | 6 42,0 | 14 11 43,0 | 1485,61 |
| 14 | Ni $K\beta'$ | 0,217 | 1 12,0 | 14 19 37,0 | 1499,10 |

Tabelle 4. Relative Messungen in zweiter Ordnung.

| Platte | Linie | $a$ (mm) | $\Delta\varphi$ | $\varphi_{18}$ | $\lambda$ (X.E.) |
|---|---|---|---|---|---|
| En 19 | Co $K\alpha_2$ | 0,9930 | 5′ 29,2″ | 36°12′ 1,5″ | 1789,166 |
| 20 | | 0,9888 | 5 27,8 | 36 12 1,9 | 1789,171 |
| | | Mittel: | 5′ 28,5″ | 36°12′ 1,7″ | 1789,169 |
| 10 | Ni $K\alpha_2$ | 0,9469 | 5 14,0 | 33 11 24,3 | 1658,319 |
| 11 | | 0,9488 | 5 14,6 | 33 11 23,6 | 1658,310 |
| | | Mittel: | 5′ 14,3″ | 33°11′24,0″ | 1658,315 |

Rydbergsche Konstante $R$ ist der Paschensche Wert $\log R = 5{,}040\,353\,1$ benutzt.

Werden die in der Tabelle 5 angegebenen $\Delta\lambda$-Werte für das $K\alpha$-Dublett in ein $\Delta\lambda$-$Z$-Diagramm eingezeichnet, so ergibt sich, daß der von Siegbahn und Ray gefundene „Buckel“ noch immer besteht, obschon die Abweichung von einem kontinuierlichen Kurvenverlauf ein wenig kleiner ausfällt als bei den früheren Messungen (siehe Fig. 1). Die Abweichungen der neuen $\Delta\lambda$-Werte von den früheren betragen bei Co, Fe und Mn bzw. 0,29, 0,28 und 0,10 X-E. Der Grund für diese Abweichungen dürfte in der Linienstruktur zu suchen sein. Wie Aufnahmen dieser Dubletts in höheren Ordnungen zeigen, sind nämlich diese Linien keine Einfachlinien, sondern unaufgelöste Multiplettlinien. Bei der Ausmessung liegt eine gewisse Willkür daher vor, indem man entweder

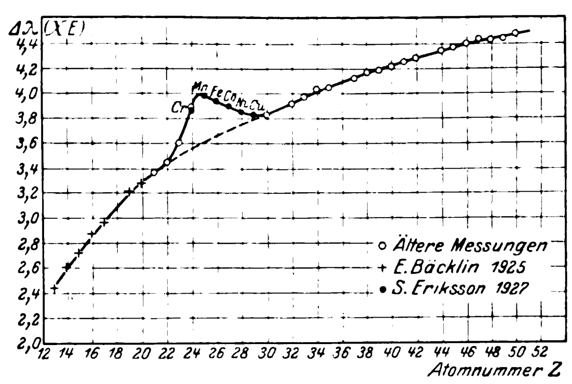



Fig. 1.

auf das Schwärzungsmaximum oder auf die Linienmitte einstellen kann. In keinem Falle ist eine sehr scharfe Definition der Einstellung möglich. Für Fe stimmt mein $\Delta\lambda$-Wert mit dem von Larsson (l. c.) erhaltenen (3,92 X-E.) gut überein.

Hinsichtlich der fraglichen Anomalie im $\Delta\lambda$-$Z$-Diagramm sei erwähnt, daß Thoraeus* bei Messungen in der $L$-Serie der betreffenden Elemente ähnliche Abweichungen im Verlauf der $\Delta\lambda$-$Z$-Kurven für die $L l \eta$- und $L \alpha \beta_1$-Dubletts, wo dieselbe Niveaudifferenz ($L_{II} L_{III}$) wie bei dem $K\alpha_1\alpha_2$-Dublett auftritt, gefunden hat.

In der $K$-Serie der uns hier interessierenden Elemente wurden seinerzeit Messungen von Siegbahn und Dolejšek** ausgeführt. Die

* R. Thoraeus, Phil. Mag. (7) **1**, 312, 1926.

** M. Siegbahn und V. Dolejšek, ZS. f. Phys. **10**, 159, 1922.

Tabelle 5. Zusammenstellung der Meßresultate.

| Linie | $\lambda$ (X-E.) | $\Delta\lambda$ (X-E.) | $\frac{\nu}{R}$ | $\sqrt{\frac{\nu}{R}}$ |
|---|---|---|---|---|
| Cr $K\alpha_2$ | 2288,907 | 3,874 | 398,124 | 19,9531 |
| Cr $K\alpha_1$ | 2285,033 | | 398,799 | 19,9700 |
| Cr $K\beta_1$ | 2080,586 | — | 437,987 | 20,9281 |
| Cr $K\beta_2$ | 2066,71 | — | 440,93 | 20,998 |
| Mn $K\alpha_2$ | 2101,489 | 3,983 | 433,631 | 20,8238 |
| Mn $K\alpha_1$ | 2097,506 | | 434,454 | 20,8436 |
| Mn $K\beta'$ | 1910,50 | 4,30 | 476,98 | 21,840 |
| Mn $K\beta_1$ | 1906,195 | | 478,057 | 21,8645 |
| Mn $K\beta_2$ | 1893,27 | — | 481,32 | 21,939 |
| Fe $K\alpha_2$ | 1936,012 | 3,936 | 470,694 | 21,6955 |
| Fe $K\alpha_1$ | 1932,076 | | 471,653 | 21,7176 |
| Fe $K\beta'$ | 1756,46 | 3,45 | 518,81 | 22,777 |
| Fe $K\beta_1$ | 1753,013 | | 519,831 | 22,7998 |
| Fe $K\beta_2$ | 1740,80 | — | 523,48 | 22,880 |
| Co $K\alpha_2$ | 1789,187 | 3,900 | 509,321 | 22,5681 |
| Co $K\alpha_1$ | 1785,287 | | 510,433 | 22,5928 |
| Co $K\beta'$ | 1620,11 | 2,67 | 562,47 | 23.717 |
| Co $K\beta_1$ | 1617,436 | | 563,404 | 23,7361 |
| Co $K\beta_2$ | 1605,62 | — | 567,55 | 23.823 |
| Ni $K\alpha_2$ | 1658,353 | 3,850 | 549,503 | 23,4415 |
| Ni $K\alpha_1$ | 1654,503 | | 550,781 | 23,4687 |
| Ni $K\beta'$ | 1499,10 | 2,05 | 607,88 | 24,655 |
| Ni $K\beta_1$ | 1497,045 | | 608,712 | 24,6721 |
| Ni $K\beta_2$ | 1485,61 | — | 613,40 | 24,767 |

von ihnen gefundenen $\lambda$-Werte für $\alpha_1$, $\beta_1$ und $\beta_2$* sind meistens ein wenig kleiner als meine, und die maximale Abweichung beträgt 0,33 X-E. Mein $\lambda$-Wert für Fe$K\alpha_1$ stimmt mit dem von Larsson (l. c.) erhaltenen $\lambda = 1932{,}066$ X-E. gut überein. Die Differenz 0,01 X-E. entspricht einem Winkel von 0,3″. Shearer** hat die Ni$K\alpha$-Linien ausgemessen und die mit den vorliegenden weniger gut übereinstimmenden Werte $\lambda\alpha_1 = 1654{,}03$ und $\lambda\alpha_2 = 1658{,}09$ X-E. gefunden. Die durchschnittlichen Fehler gibt er zu 0,17 bzw. 0,15 X-E. an.

Die $\beta'$-Linie, langwelliger Satellit zu $\beta_1$, wurde im fraglichen Gebiet zuerst von Siegbahn und Dolejšek (l. c.) ausgemessen. Bei der von ihnen benutzten Dispersion war jedoch $\beta'$ von $\beta_1$ nicht getrennt, und daher wurde diese Linie nicht in der Mitte, sondern an der Kante gemessen. Seljakow und Krasnikow*** gelang es, die beiden Linien $\beta'$, $\beta_1$ der Elemente Mn und Cr voneinander zu trennen. Der von ihnen angegebene $\lambda$-Wert für Mn$K\beta'$ ist 0,26 X-E. kleiner als der von mir ge-

* In der zitierten Arbeit mit $\gamma_1$ bezeichnet.

** J. Shearer, Phil. Mag. (7) 4, 745, 1927.

*** N. Seljakow und A. Krasnikow, ZS. f. Phys. 33, 601, 1925.

fundene. Ortner* hat auch die $\beta'$-Linie der Elemente der Eisenreihe untersucht. Wenn die Elemente in metallischer Form als emittierende Substanz verwendet wurden, erhielt er keine Trennung des Satellits von der Hauptlinie, außer bei Mn, wo er als Wellenlängendifferenz 4,6 X-E. angibt. (Cr wurde nicht untersucht.) Wurden dagegen verschiedenwertige Verbindungen benutzt, so war doch die Trennung erkennbar. Als Abstand Satellit–Hauptlinie ergaben sich dabei 3,7, 2,7 und 2,0 X-E. für bzw. Fe-, Co- und Ni-Verbindungen. Meine $\Delta\lambda$-Werte finden sich in Tabelle 5.

Da die Genauigkeit in den Wellenlängenmessungen zum Teil von der Schärfe der Linien abhängt und es sich gezeigt hat, daß im fraglichen Elementengebiet die $K$-Linien unschärfer sind als bei den schwereren Elementen, habe ich, um ein Maß für die Linienbreite zu erhalten und etwas über die Struktur der Linien zu erfahren, einige meiner Platten mit Hilfe des von Bäcklin** beschriebenen registrierenden Mikrophotometers von Siegbahn ausphotometriert. Die auf der halben Höhe der Photometerkurve gemessene Breite, durch die Übersetzungszahl des Photometers, hier 20, dividiert und um die Tubusspaltbreite vermindert, gibt die „Halbwertbreite" der Linie. Die so gewonnene Breite erwies sich, mit der durch diese ziemlich rohe Meßmethode erreichbaren Genauigkeit, als dieselbe für die Linien $\alpha_1$, $\alpha_2$ und $\beta_1$ sowohl untereinander als auch bei den verschiedenen hier untersuchten Elementen und kann zu 0,15 mm (1,5 X-E.) angegeben werden. (Zum Vergleich wurde die Breite von Cu $K\alpha_1$ in dieser Weise zu 0,85 X-E. bestimmt. Ehrenberg und v. Susich*** erhielten mit einer genaueren Methode als vergleichbaren Wert 0,70 X-E.) Die $\beta_2$-Linie war zu schwach und die $\beta'$-Linie von der überexponierten $\beta_1$-Linie nicht genügend getrennt, um eine Messung der Breite zu erlauben.

Die Linien $\alpha_1$ und $\alpha_2$ treten in erster Ordnung nicht völlig getrennt hervor. In der zweiten Ordnung (wo solche Aufnahmen vorgenommen sind) ist die Auflösung vollständig und die $\alpha_1$-Linie zeigt eine deutliche, auch auf den Aufnahmen in der ersten Ordnung hervortretende Verbreiterung gegen längere Wellenlängen. Fig. 2 und 3 zeigen Photogramme von Ni $K\alpha_1\,\alpha_2$ in bzw. erster und zweiter Ordnung. (Bei dem Cu $K\alpha$-Dublett sind die Linien schon in erster Ordnung ganz getrennt und vollkommen symmetrisch.) Die $\beta'$-Linie, obschon visuell von $\beta_1$ so weit

* G. Ortner, Wiener Ber. **135** [2a], 71, 1926; **136** [2a], 369, 1927.

** E. Bäcklin, ZS. f. Instrkde. **47**, 373, 1927.

*** W. Ehrenberg und G. v. Susich, ZS. f. Phys. **42**, 823, 1927.

getrennt, daß eine Ausmessung im Komparator möglich war (außer bei Cr), fällt mit $\beta_1$ teilweise zusammen. In Fig. 4 und 5 sieht man die Photogramme für Ni und Mn, wo der Abstand $\beta' \beta_1$ bzw. am kleinsten und größten ist. Bei Cr tritt $\beta'$, wie aus Fig. 6 ersichtlich, als eine diffuse

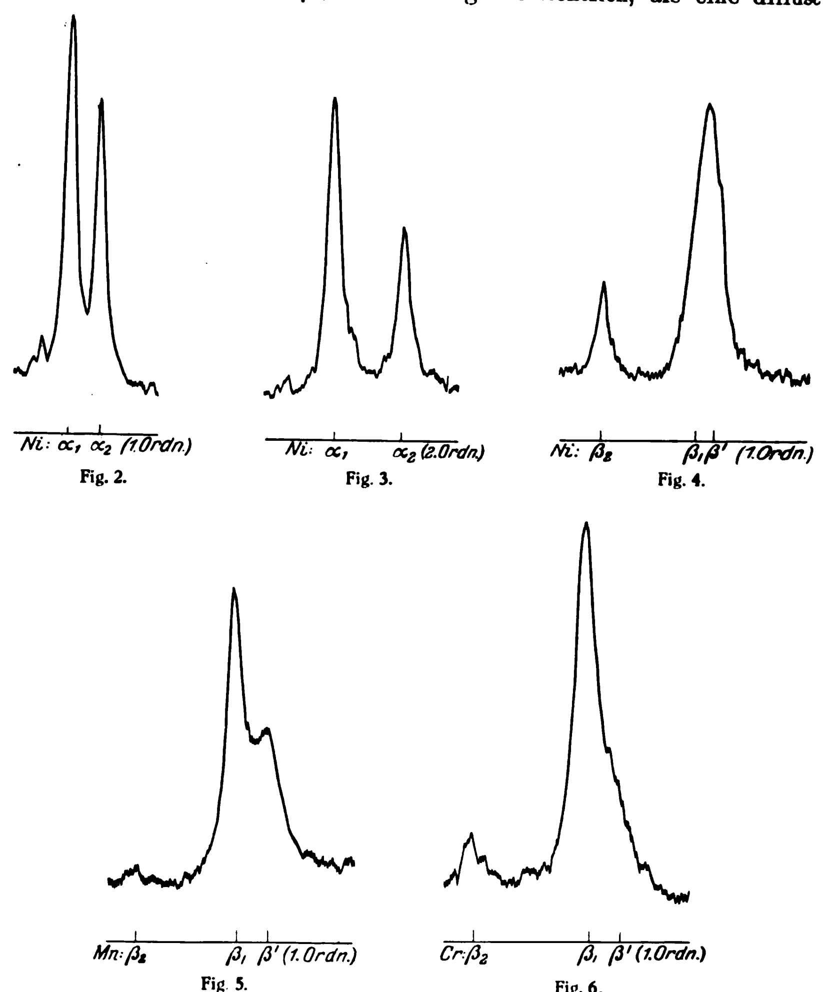



Fig. 2. Fig. 3. Fig. 4. Fig. 5. Fig. 6.

Verbreiterung der $\beta_1$-Linie hervor und scheint Komplexstruktur zu zeigen. Auch Seljakow, Krasnikow und Stellezky* haben eine einseitige Verschwommenheit bei den $K\alpha$-Linien des bezüglichen Elementengebiets,

* N. Seljakow, A. Krasnikow und T. Stellezky, ZS. f. Phys. **45**, 548, 1927.

sowie van der Tuuk* in den $L\alpha$-Linien der Elemente Co und Ni beobachtet.

Es ist in letzter Zeit mehrmals darauf hingewiesen worden**, daß man bei den Röntgenspektren in der betreffenden Elementenreihe, wo im Normalzustand eine unvollständige, innere Elektronenschale vorhanden ist, eigentlich Multiplettstruktur zu erwarten hat. Wenn diese höhere Multiplizität bei Elektronenübergängen zwischen Schalen innerhalb der inkompletten, wie im Falle der Emission von $\alpha_1$ und $\alpha_2$, auch nicht zu neuen, abtrennbaren Linien Anlaß gibt, könnte sie sich doch durch die hier besprochene asymmetrische Verbreiterung*** und Anomalie in der Wellenlängendifferenz dieser Linien bemerkbar machen. Bei Emission der Linie $\beta_1$, wo die unvollständige $M$-Schale direkt beteiligt ist, könnte sich die Multiplizität in neuen Linien äußern. Nach Coster und Druyvesteyn (l. c.) wäre die $\beta'$-Linie in dieser Weise zu deuten.

Herrn Professor Dr. M. Siegbahn bin ich für die Anregung zu dieser Arbeit sowie für die ausgezeichnete Apparatur, die mir zur Verfügung gestellt wurde, zu großem Dank verpflichtet.

---

* I. H. van der Tuuk, ZS. f. Phys. **41**, 326, 1927.

** D. Coster und F. P. Mulder, ZS. f. Phys. **38**, 264, 1926; D. Coster und M. I. Druyvesteyn, ebenda **40**, 765, 1927; I. H. van der Tuuk, l. c. und ebenda **44**, 737, 1927; D. Coster, ebenda **45**, 797, 1927.

*** Siehe D. Coster, l. c.

(Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Metallforschung.)

# Über die mechanische Zwillingsbildung von Zinkkristallen *.

Von **E. Schmid** und **G. Wassermann** in Berlin-Dahlem.

Mit 11 Abbildungen. (Eingegangen am 1. März 1928.)

**Deutung der Nachdehnung als Translation entlang einer sekundären, durch mechanische Zwillingsbildung entstandenen Basisfläche. Bedeutung der mechanischen Zwillingsbildung für Deformation und Verfestigung.**

Nachdehnung und mechanische Zwillingsbildung. Die Dehnung von Zinkkristallen geht nach den Untersuchungen von H. Mark, M. Polanyi und E. Schmid** in der Weise vor sich, daß zunächst die hexagonale Basisfläche als Translationsfläche, die günstigst liegende digonale Achse erster Art als Translationsrichtung auftritt. Gegen Ende dieser als „Hauptdehnung" bezeichneten Formänderung treten, wie dies auch Fig. 1 an zwei durch automatische Registrierung erhaltenen Dehnungskurven zeigt, unter Lastabfall kleine, ruckartige Weiterdehnungen auf, die von deutlich hörbarem Geräusch begleitet sind. Die weitere Dehnung der infolge der Hauptdehnung bandförmigen Kristalle erfolgt in der Regel durch Ausbildung einer Einschnürung — „Nachdehnung" —, die nach meist nur kurzer Ausbildung durchreißt. Die Abflachung erfolgt dabei senkrecht zu der der Hauptdehnung. Am zerrissenen Kristall sind außer den Spuren der Basisfläche in der Regel zwei weitere Scharen von Translationsstreifen sichtbar. Die in der Einschnürung wirkende Translationsfläche erweist sich stets parallel zu einer dieser beiden Scharen. Die mikroskopische Vermessung ergab in allen Fällen nahezu überein-

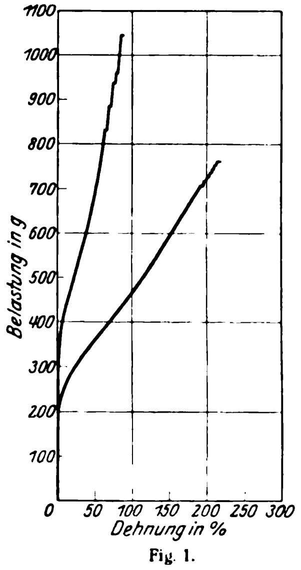



Fig. 1.
Automatisch registrierte Dehnungskurven von Zinkkristallen.

* Nach einem am 28. Oktober 1927 im Rahmen der Werkstofftagung (Berlin) gehaltenen Vortrag „Versuche an Einzelkristallen" von E. Schmid.

** H. Mark, E. Polanyi und E. Schmid, ZS. f. Phys. **12**, 58, 1922.

stimmende Lage der neuen Translationsflächen mit der von Prismenflächen erster Art, die daher als bei der Nachdehnung wirksam angesehen worden sind.

Gegen diese Deutung der Nachdehnung sind von C. H. Mathewson und A. I. Phillips auf Grund einer außerordentlich eingehenden und sorgfältigen Untersuchung Bedenken erhoben worden. Diese Autoren weisen in Bestätigung einer Vermutung von O. Mügge* für Zink das Bestehen von mechanischer Zwillingsbildung mit der $(10\bar{1}2)$-Ebene als Zwillingsebene nach**. Sie heben ferner hervor, daß die Basis nach erfolgter Zwillingsbildung in eine nur wenig ($4^0\,5'$) von der ursprünglichen Prismenfläche abweichende Lage kommt, wie dies auch noch in Fig. 2 erläutert ist. Die Nachdehnung sei nun eine Translation entlang einer sekundären, durch Zwillingsbildung entstandenen Basisfläche.

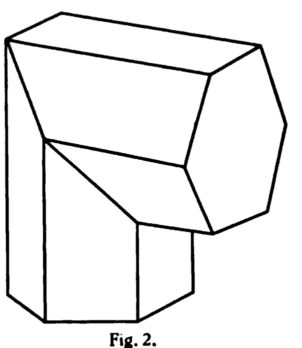


Fig. 2.
Schema der Gitterkonfiguration von Zinkkristallen nach mechanischer Zwillingsbildung (nach Mathewson und Phillips).

T. A. Wilson und S. L. Hoyt haben röntgenographisch nach der Zwillingsbildung von Zinkkristallen gesucht***. Ihre Versuche haben jedoch unseres Erachtens eine Entscheidung nicht gebracht. Über weitere Versuche zur Klärung dieser Sachlage wird im nachfolgenden berichtet.

Dehnungsversuche unter dem Mikroskop ergaben zunächst, daß gleichzeitig mit dem Knacken gegen Ende der Hauptdehnung plötzlich Streifen auftreten, die bei geeigneter Beleuchtung zufolge ihrer veränderten Reflexionsfähigkeit gut sichtbar sind (Fig. 3a und b). Die bei weiterer Beanspruchung einsetzende Nachdehnung bleibt, wie die Fig. 3c bis f zeigen, vollkommen auf das Innere des neugebildeten Streifens beschränkt. An einer Stelle des Nachdehnungsfadens erfolgt schließlich eine neuerliche (im Bilde nicht sichtbare) Reflexionsänderung, die dem Bruche an dieser Stelle unmittelbar vorangeht. Dasselbe Verhalten haben wir bei einer großen Reihe weiterer Kristalle beobachtet. Fig. 4 zeigt es nochmals durch eine Serie von Aufnahmen, die an einem geätzten Kristallband erhalten worden sind. Diese Bilder zeigen weiter-

* O. Mügge, Neues Jahrb. f. Mineral. 1, 231, 1889.
** C. H. Mathewson und A. I. Phillips, Proc. Inst. Met. Div. A. I. M. E., Februar 1927.
*** T. A. Wilson und S. L. Hoyt, ebenda, September 1927.

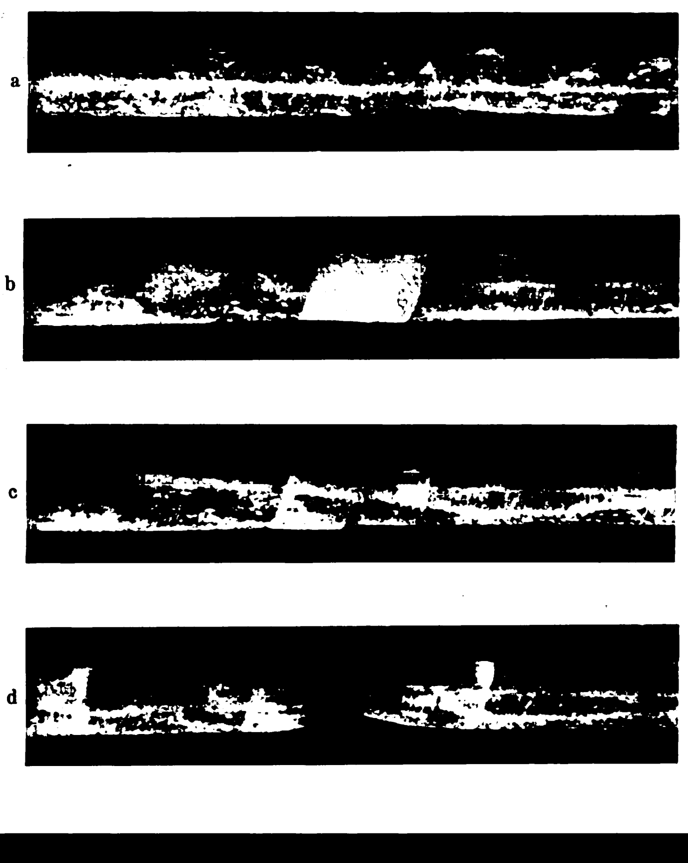






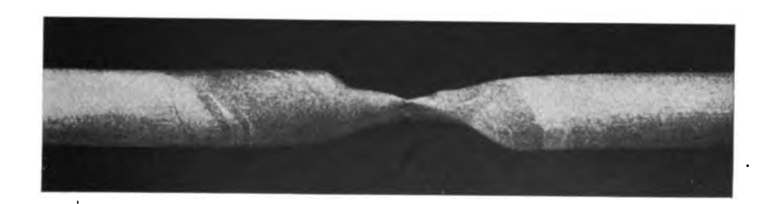



Fig. 3. Nachdehnung eines Zinkkristalls (Blick senkrecht zur **Bandfläche**):
a) Band nach erfolgter Hauptdehnung. Elliptische **Basistranslationsstreifung deutlich erkennbar.** — b) Auftreten eines Zwillingsstreifens. — c) Verbreiterung des Zwillingsstreifens. Beginn der Nachdehnung. — d) bis f) Ausbildung sehr erheblicher Nachdehnung im Zwillingsstreifen. Zerreißen des Kristalls. Vergr. = 14.









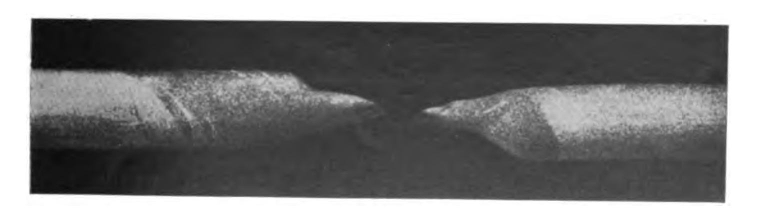
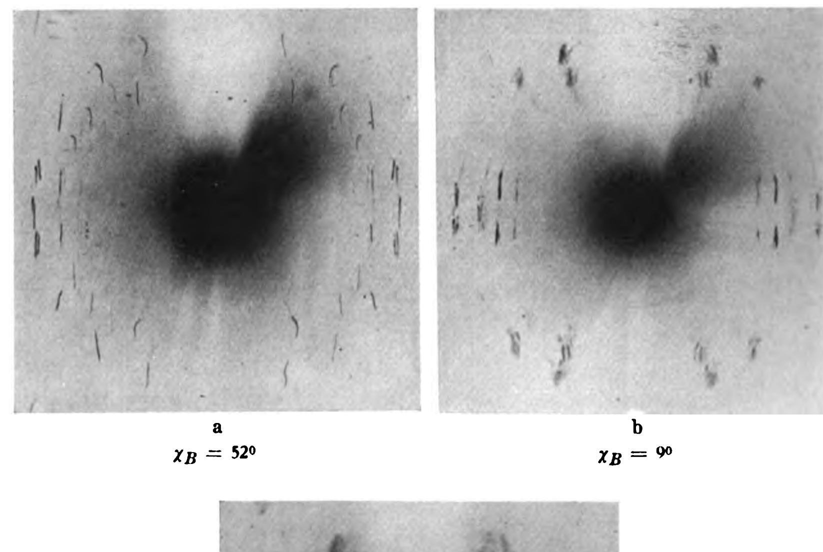


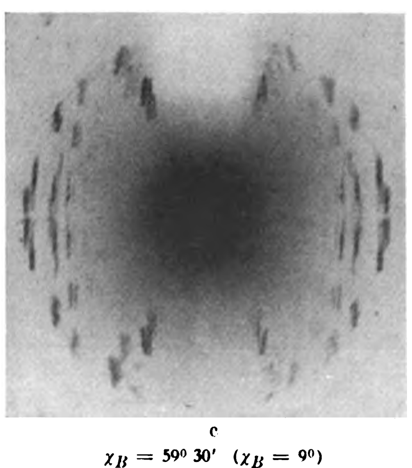
Fig. 4. Nachdehnung eines Zinkkristalls (Kristallband geätzt; Blick senkrecht zur Bandfläche). Vergr. = 14.

hin, daß in dem neugebildeten Streifen noch Lamellen des ursprünglichen Bandes vorhanden sind.

Zur Entscheidung der Frage, ob es sich bei diesen stets gegen Ende der Hauptdehnung auftretenden Streifen in der Tat um Zwillingsstreifen



a $\chi_B = 52^0$ b $\chi_B = 9^0$

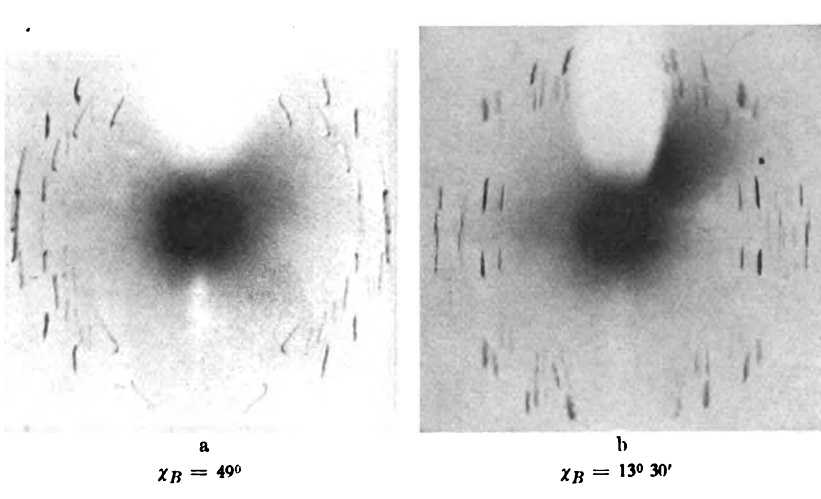


c $\chi_B = 59^0\ 30'$ ($\chi_B = 9^0$)

Fig. 5. Mechanische Zwillingsbildung von Zinkkristallen im Röntgenbild (Plattenaufnahme). Kristall 1. a) Ungedehnter Ausgangskristall. — b) Kristallband nach erschöpfter Hauptdehnung. — c) Deformationszwilling. $\chi_B$ = Neigungswinkel der Basis zur Längsrichtung.

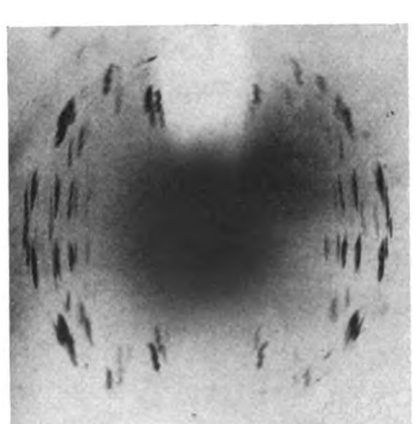
im Sinne von Mathewson und Phillips handelt, wurde röntgenographisch durch Drehkristallaufnahmen die Gitterlage in ihnen mit der im unversehrten Kristallband verglichen. Die Fig. 5 bis 7 geben drei

Serien solcher mit verschiedenen Kristallen erhaltenen Aufnahmen wieder. Außer im ungedehnten Ausgangszustand wurden die Kristalle nach erschöpfter Hauptdehnung außerhalb und innerhalb des zu untersuchenden Streifens durchleuchtet. In allen drei Fällen zeigt sich das Diagramm *c*



a
$\chi_B = 49^0$

b
$\chi_B = 13^0\ 30'$



c
$\chi_B = 61^0$ $(\chi_B = 13^0\ 30')$

Fig. 6. Wie Fig. 5. Kristall 2.

verschieden von *b*. Während die Basis nach erschöpfter Hauptdehnung 9 bis $15^0$ mit der Längsrichtung des Kristalls einschließt, ergibt sich ihr Neigungswinkel im Deformationsstreifen zu 59 bis $61^0$. Das ist aber gerade die mit einer ursprünglichen Prismenfläche erster Art nahe zusammenfallende Stellung, die die Basis zufolge von Zwillingsbildung nach

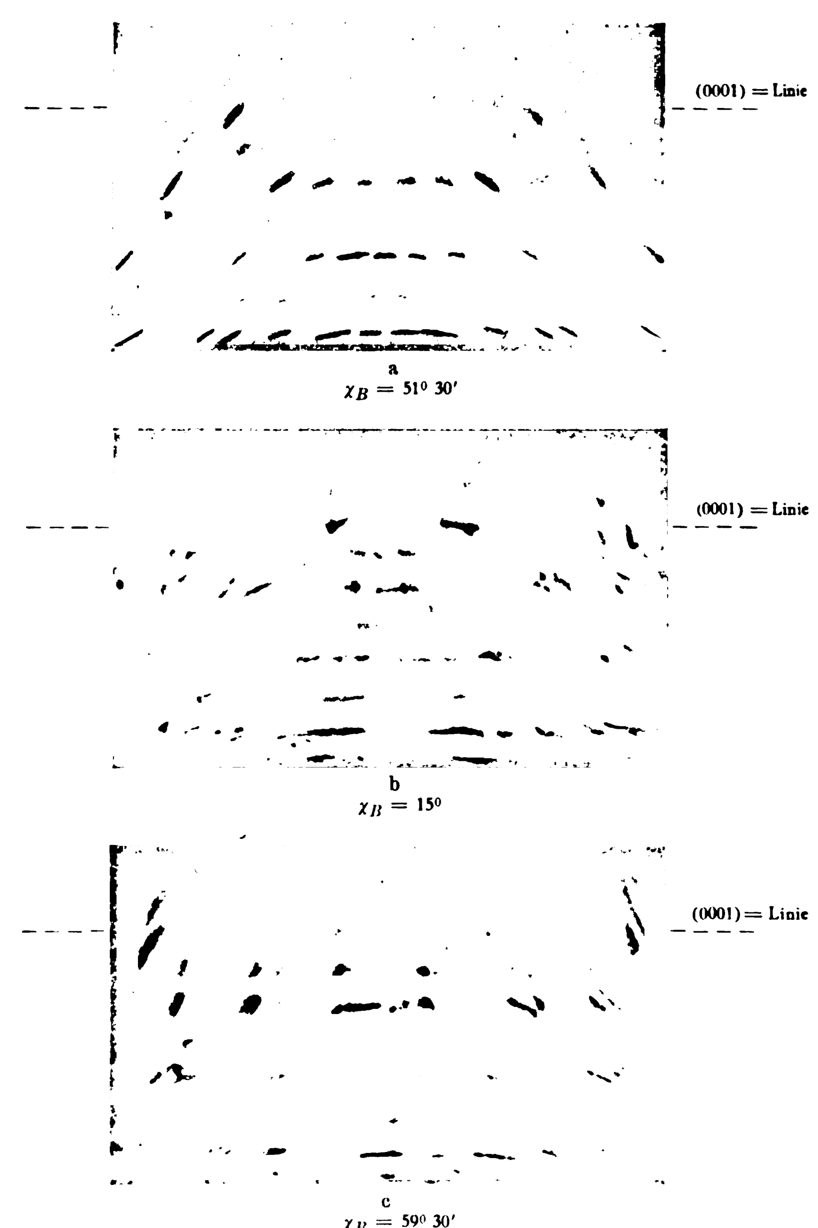



Fig. 7. Wie Fig. 5 und 6. (Aufnahmen in horizontaler Filmkamera *.) Kristall 3.

* Die Berechnung des Stellungswinkels $\chi_B$ der Basis erfolgte hier nach der in einfacher Weise abzuleitenden Formel: $\sin \chi_B = \sin \frac{360\, x}{2\, r\, \pi} \cos \vartheta/2$, worin $\vartheta/2$

der $(10\bar{1}2)$-Ebene einnehmen müßte. In den Fig. 5c und 6c sind außer den den großen Neigungswinkeln zugehörigen starken Basisreflexionen auch noch schwache Interferenzen an den der Neigung der Basis im gedehnten Bande entsprechenden Stellen vorhanden. Sie rühren wohl von noch nicht in Zwillingsstellung gekippten Kristallamellen her (vgl. Fig. 4).

Die Tatsache, daß die ausgezeichnete Translationsfläche des Zinkkristalls durch die Zwillingsbildung in eine für weitere Abgleitung sehr günstige Lage gelangt, bildet im Verein mit der Beobachtung, daß die

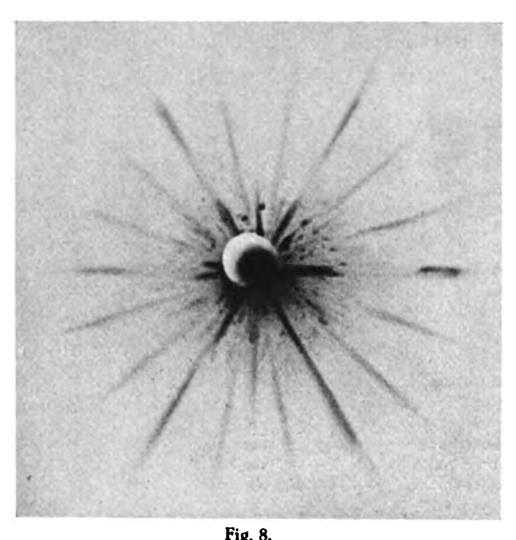


Fig. 8.
Laue-Aufnahme senkrecht zur Translationsfläche der Nachdehnung eines Zinkkristalls.

Nachdehnung stets und ausschließlich im Deformationszwilling vor sich geht, einen sehr starken Hinweis dafür, daß diese Nachdehnung im Sinne von Mathewson und Phillips eine sekundäre Basisabgleitung darstellt. Den bündigen Beweis hierfür liefert das in Fig. 8 wiedergegebene, bei Durchleuchtung senkrecht zur Translationsfläche der Nachdehnung eines Zinkkristalls erhaltene Laue-Diagramm. Die sechszählige Symmetrie des Bildes erweist die Translationsfläche als Basisfläche *.

den Glanzwinkel, $r$ den Radius der Filmkamera und $x$ den Abstand einer Basisreflexion vom Äquator (Symmetrale des Bildes) bedeutet.

* Die Basis stellt sonach die einzige bisher mit Sicherheit nachgewiesene Translationsfläche des Zinkkristalls dar. — Die ebenfalls von Mathewson und Phillips vertretene Ansicht, daß bereits zu Beginn der Basistranslation zufolge von Biegung der Gleitschichten Zwillingsbildung erfolgt, hat sich in keinem Falle bestätigt, wie dies auch Wilson und Hoyt nachgewiesen haben.



Der Befund, daß die Zwillingsbildung noch nach sehr ausgiebiger Dehnung durch Translation nach der Basis (mehrere hundert Prozent) erfolgt, zeigt, wie weitgehend das Gitter hierbei erhalten bleibt. Die mit zunehmender, vorangegangener Basisgleitung zunehmende Höchstlast der Kristallbänder * beweist indes doch, daß der zur Einleitung der Zwillingsbildung notwendige Kraftbedarf mit der vorangehenden Translation steigt.

Schiebungselemente des Zinkkristalls. Die mechanische Zwillingsbildung kann in ihrem einfachsten Falle als „einfache Schiebung" mit der Zwillingsebene als Gleitfläche aufgefaßt werden. Ihre kristallographische Charakterisierung erfolgt dann durch Angabe der Gleitebene (erste Kreisschnittsebene $K_1$), der Gleitrichtung $\eta_1$ und des Betrages der Schiebung ($s$) einer im Abstand 1 von der Gleitfläche befindlichen Ebene. Statt der beiden letzteren wird häufig die zweite Kreisschnittsebene $K_2$, deren Neigungswinkel $2\,\varphi_1$ zur Gleitebene durch die Gleichung

$$\operatorname{tang} 2\,\varphi_1 = \frac{2}{s}$$

bestimmt ist, angegeben.

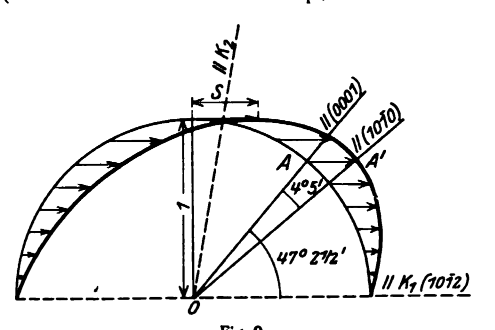



Fig. 9.
Berechnung der Schiebung $s$ bei der mechanischen Zwillingsbildung von Zinkkristallen. $K_1$ = erste Kreisschnittsebene (Gleitebene.) $K_2$ = zweite Kreisschnittsebene.

Mit dieser Auffassung kann für den Zinkkristall auf Grund des ebenfalls von Mathewson und Phillips geführten Nachweises, daß die Basis durch die Zwillingsbildung zu einer Prismenfläche erster Art wird, der Betrag der Schiebung — wie in Fig. 9 erläutert — berechnet werden. Es ergibt sich hierfür der Ausdruck

$$s = \frac{\sin 4^0\,5'}{\sin 42^0\,57{,}5' \,.\, \sin 47^0\,2{,}5'} = 0{,}1428.$$

Hieraus findet man mit Hilfe der obigen Gleichung den Winkel zwischen den beiden Kreisschnittsebenen zu $85^0\,55'$. Da die erste Kreisschnittsebene eine Pyramidenfläche erster Art, zweiter Ordnung ist, und der erhaltene Winkel mit dem Neigungswinkel zweier solcher Flächen übereinstimmt, ist auch die zweite Kreisschnittsebene als Pyramidenfläche erster Art, zweiter Ordnung mit den Indizes $(10\bar{1}\bar{2})$ erkannt.

* E. Schmid, ZS. f. Phys. **40**, 54, 1926, Fig. 4.

Dieser die makroskopischen Vorgänge beschreibende Mechanismus der einfachen Schiebung ist jedoch nicht in der Lage, auch ein feinbaulich richtiges Bild von den Vorgängen bei der Zwillingsbildung zu geben. Man erkennt das unmittelbar durch Aufzeichnung der Verteilung der Gitterpunkte in den Prismenflächen zweiter Art (Ebene der Schiebung), die durch die vorgeschriebene Abschiebung keineswegs sämtlich in spiegelbildliche Lagen zu dem ursprünglichen Gitter in bezug auf die Gleitebene kommen. Auf diese Schwierigkeit haben auch bereits Mathewson und Phillips hingewiesen. Über die wirklichen Bewegungen der Gitterpunkte bei der mechanischen Zwillingsbildung von Zinkkristallen kann heute noch keine genaue Angabe gemacht werden.

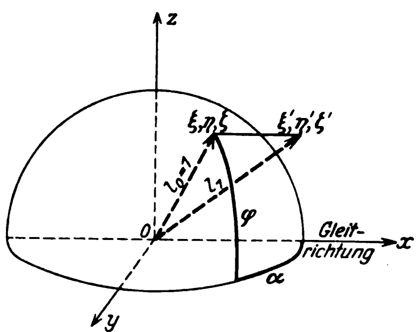


Fig. 10. Berechnung der Längenänderung bei einfacher Schiebung.

**Bedeutung der mechanischen Zwillingsbildung für Deformation und Verfestigung.** Die Berechnung der plastischen Längenänderung zufolge der mechanischen Zwillingsbildung, gedeutet als einfache Schiebung, kann nach A. Johnsen an Hand von Fig. 10 in einfacher Weise erfolgen*. Wir legen ein Koordinatensystem derart, daß die $xy$-Ebene mit der Gleitfläche und die $x$-Achse mit der Gleitrichtung zusammenfällt. Seien sodann $\xi$, $\eta$, $\zeta$ die Koordinaten eines Punktes auf der Einheitskugel im undeformierten Zustand, so ergeben sich für die des Punktes nach der Deformation die Werte

$$\xi' = \xi + s\zeta, \quad \eta' = \eta, \quad \zeta' = \zeta.$$

Die Längenänderung des durch den Punkt ($\xi$, $\eta$, $\zeta$) gehenden Radiusvektors ist somit durch den Ausdruck

$$\frac{l_1}{l_0} = \sqrt{(\xi + s\zeta)^2 + \eta^2 + \zeta^2}$$

gegeben. Führen wir nun ein räumliches Polarkoordinatensystem mit den Winkeln $\varphi$ (zwischen Längsrichtung und Gleitfläche) und $\alpha$ (zwischen der Projektion der Längsachse auf die Gleitfläche und der Gleitrichtung)

* A. Johnsen, Jahrb. f. Radioakt. u. Elektr. **11**, 226, 1914. Der Einfachheit halber betrachten wir den Fall einer einzigen Gleitfläche mit polarer Gleitrichtung. Die erhaltenen Ergebnisse sind jedoch auch auf Fälle mit mehreren Gleitflächen und -richtungen übertragbar.

ein, so geht der für die Längenänderung gefundene Ausdruck in die Form

$$\frac{l_1}{l_0} = \sqrt{1 + 2s\cos\alpha\sin\varphi\cos\varphi + s^2\sin^2\varphi}$$

über. Aus dieser für die einfache Schiebung gültigen Dehnungsformel erkennt man sofort, daß die Extremwerte der Längenänderung für $\alpha = 0$ bzw. $180^0$, also für Lagen der Längsachse der Kristalle in der Ebene der Schiebung auftreten.

Für Lagen der Längsachse in der Gleitebene ($\varphi = 0^0$) und für solche Lagen, deren Durchstoßpunkte auf der Einheitskugel der Bedingung $\operatorname{tang}\varphi = -\frac{2}{s}\cos\alpha$ genügen, ergibt die Drehungsformel keine Längenänderung. Während für $\varphi = 0^0$ Zwillungsbildung überhaupt nicht erfolgt (die Gleitebene ist hier an beiden Enden festgehalten), führt sie in den anderen Fällen zu keiner plastischen Längenänderung des Kristalls. Der Äquator ($\varphi = 0^0$) und die durch die Gleichung $\operatorname{tang}\varphi = -\frac{2}{s}\cos\alpha$ gegebene Kurve teilen die Kugeloberfläche in vier Gebiete von der Eigenschaft, daß die dazugehörigen Orientierungen abwechselnd Dehnung bzw. Stauchung bei der Zwillingsbildung liefern. Das Maximum der Dehnung von

$$\varepsilon_{max} = \frac{s}{2} + \sqrt{\frac{s^2}{4} + 1}$$

ergibt sich für eine durch die Winkel

$$\alpha = 0^0, \quad \varphi = \operatorname{arc\,tang}\left(\frac{s}{2} + \sqrt{\frac{s^2}{4} + 1}\right)$$

gegebene Ausgangslage der Längsachse des Kristalls. Das Maximum der Stauchung von

$$\varepsilon_{max} = -\frac{s}{2} + \sqrt{\frac{s^2}{4} + 1}$$

liefert eine Ausgangslage von

$$\alpha = 0^0, \quad \varphi = \operatorname{arc\,tang}\left(\frac{s}{2} - \sqrt{\frac{s^2}{4} + 1}\right).$$

Die absoluten Beträge der Formänderung durch Zwillingsbildung sind wegen der Kleinheit der Schiebungsbeträge ($s$ wurde stets, und zwar meist erheblich kleiner als 1 gefunden) nur kleine.

Für das obige Beispiel des Zinkkristalls ergibt sich eine maximale Dehnung von 7,39 % bei Zusammenfallen einer digonalen Achse zweiter

Art mit der Längsrichtung des Kristalls. Da überdies, wie die Versuche stets ergaben, keineswegs der ganze Kristall in Zwillingsstellung klappt, sondern stets nur vereinzelte Zwillingsstreifen auftreten, erkennt man, daß die von der Zwillingsbildung herrührenden Beiträge zur Gesamtdehnung nur sehr geringe sein können.

Wenn so die direkte Bedeutung der mechanischen Zwillingsbildung für das Ausmaß der plastischen Deformation auch nur eine geringe sein dürfte, so kann ihr doch zufolge der durch sie bewirkten Umorientierungen des Gitters in indirekter Weise eine sehr erhebliche Bedeutung für die Verformbarkeit zukommen. Das Beispiel des Zinkkristalls zeigt dies in überaus deutlicher Weise. Die durch die Zwillingsbildung ermöglichte zweite Translation nach der Basis führt hier erneut zu Dehnungen von mehreren hundert Prozent.

Über die Bedeutung der mechanischen Zwillingsbildung für die Verfestigung des Einzelkorns lassen sich heute erst sehr spärliche Angaben machen. Die von O. Haase und dem einen von uns mit Hilfe eines Fadendehnungsapparates von M. Polanyi* aufgenommenen Dehnungskurven der Nachdehnung von Zinkkristallen scheinen das einzige diesbezüglich vorliegende Beobachtungsmaterial darzustellen**. Die gegen Ende der Hauptdehnung durch Ausbildung der Zwillingsstreifen erfolgenden ruckartigen Weiterdehnungen sind bei dieser empfindlichen Aufnahme der Dehnungskurve als sehr deutliche, durch erheblichen Lastabfall ausgezeichnete Knicke erkennbar. Bei weiterer Beanspruchung steigt die Last jedoch wieder fast auf ihren früheren Höchstwert an, um sodann bei Ausbildung des Nachdehnungsfadens wieder erheblich abzufallen. In 9 von 12 untersuchten Fällen betrug die Lastabnahme über 50 % (Maximum 67 %) bei Dehnungen auf das Vier- bis Fünffache.

Die Berechnung der Schubspannung, die in der als Translationsfläche wirkenden Basis herrscht, ergibt dabei in sinngemäßer Umdeutung einer für die Prismenfläche erster Art bereits durchgeführten Diskussion das Folgende: Sei $Z$ die anliegende Zugspannung und $\chi_B$ der Winkel zwischen Basis und Zugrichtung, so ist die in der Basisfläche wirkende Schubspannung $S$ durch den Ausdruck $S = Z \sin \chi_B \cos \chi_B$ gegeben***. Da die Basis zufolge der Gitterdrehung durch die Hauptdehnung am Ende der-

* M. Polanyi, ZS. f. techn. Phys. 6, 121, 1925.

** O. Haase und E. Schmid, ZS. f. Phys. 33, 413, 1925.

*** Der auf das Nichtübereinstimmen von Translationsrichtung und Richtung größter Schubspannung bezügliche Korrekturfaktor kann für die folgende Überlegung außer acht gelassen werden.

selben etwa 8 bis 16° mit der Längsrichtung des Kristalls einschließt. so ist ihre Schubfestigkeit unmittelbar vor dem Einsetzen der mechanischen Zwillingsbildung durch den Wert $S = 0{,}20\,Z$ gegeben ($\sin 12^\circ \cos 12^\circ = 0{,}20$). Durch die Zwillingsbildung gelangt sodann die Basis in eine Stellung, in der sie mit der Längsrichtung einen nur wenig von 60° abweichenden Winkel einschließt (vgl. auch Fig. 5 bis 7). Da sie, wie die eben erwähnten Versuche mit O. Haase gezeigt haben, trotz ihrer eine Translation nun sehr begünstigenden Lage nahezu die gleiche Zugspannung wie vor der Zwillingsbildung erträgt *), so zeigt dies, daß ihre Schubfestigkeit durch die mechanische Zwillingsbildung unstetig auf etwa das Doppelte angestiegen ist ($\sin 60^\circ \cos 60^\circ = 0{,}43$ **). Das während der darauffolgenden Nachdehnung beobachtete Absinken der Last um häufig über 50 % zeigt im Verein mit der Tatsache, daß bei einem Ausgangswinkel der Translationsfläche von 60° zur Zugrichtung die Last bei konstant bleibender Schubfestigkeit höchstens (bei unendlicher Dehnung) um 50 % sinkt ***, daß während der Nachdehnung eine (geringe) Schubentfestigung der wirkenden Basistranslationsfläche erfolgt.

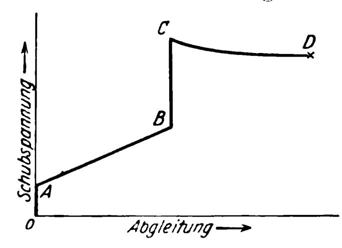



Fig. 11. Schematische Darstellung der Schubverfestigung der Basisfläche bei der Dehnung von Zinkkristallen.

Als wesentlich für die Bedeutung der mechanischen Zwillingsbildung für die Verfestigung sei nochmals hervorgehoben, daß durch diesen Deformationsmechanismus anscheinend eine erhebliche, unstetige Schubverfestigung der Translationsflächen erfolgt.

Das Bild, das wir uns nach dem Vorangegangenen von der Verfestigung des Zinkkristalls bei der Haupt- und Nachdehnung zu machen haben, ist schematisch in Fig. 11 dargestellt, die die Schubfestigkeit der Basis als Funktion der Abgleitung wiedergibt. Die Strecke $AB$ entspricht der stetigen Verfestigung während der Hauptdehnung ****, der

* In vielen Fällen wird nach den ersten Knicken der Dehnungskurve noch ein weiterer Lastanstieg über den vorangegangenen Höchstwert beobachtet (vgl. z. B. Fig. 1).

** Allerdings ist die Länge der durch Zwillingsbildung entstandenen neu orientierten Kristallteile klein; sie übersteigt selten 3 mm, so daß ein Einfluß auf die Festigkeitseigenschaften nicht völlig ausgeschlossen erscheint.

*** E. Schmid, ZS. f. Phys. 22, 328, 1924.

**** E. Schmid, ebenda 40, 54, 1926; Verh. d. 2. Int. Kongr. f. techn. Mech., Zürich 1926, S. 251.

Sprung nach $C$ bezieht sich auf die unstetige Verfestigung durch mechanische Zwillingsbildung, und die leicht abfallende Kurve $CD$ zeigt die während der Nachdehnung erfolgende geringe Schubentfestigung der Basis. Bei $D$ erfolgt nach neuerlicher Zwillingsbildung Zerreißen des Kristalls.

## Zusammenfassung.

1. Die Nachdehnung von Zinkkristallen ist im Sinne von Mathewson und Phillips als Translation entlang einer sekundären, durch mechanische Zwillingsbildung entstandenen Basisfläche aufzufassen.

2. Die auf Grund der Versuche von Mathewson und Phillips ermittelten Schiebungselemente des Zinkkristalls sind:

| | |
|---|---|
| Gleitfläche . . . . . . . . . . | $(10\bar{1}2)$ |
| Betrag der Schiebung . . . . . | 0,1428 |
| Zweite Kreisschnittsebene . . . | $(10\overline{12})$ |

3. Für den Fall einer einzigen Gleitfläche mit polarer Schiebungsrichtung wird die Dehnungsformel diskutiert und auf den Fall des Zinkkristalls angewandt.

4. Die mechanische Zwillingsbildung des Zinkkristalls scheint eine unstetige Schubverfestigung der Basistranslationsfläche auf das etwa Doppelte zu bewirken.

# Über die ersten ultravioletten Eigenfrequenzen einiger einfacher Kristalle.

Von **R. Hilsch** und **R. W. Pohl** in Göttingen.

Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 8. Februar 1928.)

**Außer den in der Zusammenfassung genannten Ergebnissen enthält die Arbeit noch folgende Angaben: 1. Die Absorptionsspektra von KJ-Phosphoren mit Tl- und Pb-Ionenzusatz. (Fig. 11 und 12.) 2. Das Absorptionsspektrum von kristallinem Jod (Fig. 10), das am Beginn des Schumann-Spektralgebiets auf einen neuen Durchlässigkeitsbereich hinweist. 3. Berichtigung früherer Angaben über die ultraviolette Absorption der Silberhalogenide (§ 6).**

§ 1. Aufgabe. Zur Herstellung von Alkalihalogenidphosphoren setzt man dem Schmelzfluß, aus dem die Kristalle gezüchtet werden, winzige Mengen solcher Halogenide zu, die eine hohe Lichtbrechung ($n > 2$) besitzen und gute lichtelektrische Leiter sind. Als solche Zusätze kommen beispielsweise in Frage die Halogenide von Tl, Pb und Ag. Es handelt sich also um Metalle, die als Kationen die Halogenanionen stark deformieren und daher die Abtrennung von Elektronen aus den Anionen erleichtern*.

Die mit derartigen Zusätzen gewonnenen Alkalihalogenidkristalle zeigen ein durch große Einfachheit ausgezeichnetes Absorptionsspektrum**. Es besteht aus einigen Banden, die eine für feste Körper bemerkenswerte Schärfe besitzen.

In welcher Weise die spurenweise zugesetzten Halogenide in das Grundmaterial eingebaut werden, bleibt noch aufzuklären. Die einfachste Vorstellung ist zunächst die, daß beispielsweise jedes millionte Alkalikation durch eines der genannten fremden Kationen, z. B. Tl, ersetzt wird, indem es sich als mehr oder minder schlecht passender Baustein in das Gitter einfügt. Es läge dann eine Mischkristallbildung mit winziger Konzentration der einen Komponente vor.

Im Sinne dieser Vorstellung haben wir uns eine Frage vorgelegt, die man am einfachsten an einem Beispiel formuliert. Sie lautet: Besteht zwischen den scharfen Banden, die TlCl bei spurenweiser Anwesenheit in einem KCl-Gitter erzeugt, ein erkennbarer Zusammenhang mit dem Ab-

* B. Gudden und R. W. Pohl, ZS. f. Phys. **16**, 42, 1923.

** R. Hilsch, Dissertation von ZS. f. Phys. **44**, 860, 1927 und von **A. Smakula** ebenda **45**, 1, 1927.



sorptionsspektrum, das reine Tl Cl-Kristalle aufweisen, also dem Spektrum, das man kurz den „ultravioletten Dispersionselektronen“ des Tl Cl zuordnet?

Die Eigenfrequenzen dieser Dispersionselektronen lassen sich in bekannter Weise aus dem Verlauf der Dispersionskurve berechnen. Herr cand. phys. Schröter versucht auch zurzeit, für diesen Zweck die Dispersionskurven von TlCl usw. mit der erforderlichen Genauigkeit zu bestimmen. Uns schien es jedoch sicherer, überdies die ultravioletten Absorptionsspektra dieser Substanzen direkt auszumessen.

§ 2. Vorversuche. Der Einsatz der ultravioletten Eigenabsorption von Tl Cl, Tl Br und Tl J. Gab man zu 100 g geschmolzenem K Cl 47 mg Tl hinzu, so zeigte ein aus diesem Schmelzfluß gewonnener Kristall in seiner ersten Absorptionsbande bei 251 m$\mu$ die Absorptionskonstante 1,6 mm$^{-1}$ *. Dabei hatte der Kristall nur Größenordnung 1 % der im Schmelzfluß enthaltenen Tl-Ionen aufgenommen **. Setzt man die Absorption dem Gehalt an Tl-Ionen proportional, so läßt eine Überschlagsrechnung für einen reinen Tl Cl-Kristall in dem genannten Spektralgebiet eine Absorptionskonstante von $10^6$ mm$^{-1}$ erwarten. Doch ist dem entgegenzuhalten, daß beim Übergang vom K Cl-Kristall mit winziger Tl-Ionenkonzentration zum reinen Tl Cl-Kristall eine erhebliche Verflachung der Absorptionsbanden eintreten muß. Wir hatten daher für reines Tl Cl Absorptionskonstanten der Größenordnung $10^5$ mm$^{-1}$ zu erwarten ***.

Dem entsprachen die Vorversuche. In den reinen Thalliumhalogeniden erreichten die Absorptionskonstanten schon in Spektralgebieten, die etwa 200 m$\mu$ langwelliger lagen als die bei sehr feiner Verteilung gemessenen Banden, die Größenordnung 1000 mm$^{-1}$. Das zeigen die in Fig. 1 wiedergegebenen Messungen.

Diese Messungen sind an dünnen kristallinen Schichten ausgeführt worden. Die Schichten wurden durch kapillares Einsaugen der ge-

---

* Dissertation von R. Hilsch, l. c. Fig. 2b. Die dortige Konzentrationsangabe 0,04 % bedeutet 40 mg Thalliummetall auf 100 g K Cl. Die Absorptionskonstante $K$ war definiert gemäß $J = J_0 e^{-Kd}$, wo $d$ in Millimetern gezählt wurde.

** M. A. Bredig, ZS. f. Phys. 46, 73, 1927.

*** Zum Vergleich sei angeführt, daß die Metalle im gleichen Spektralgebiet $K$-Werte von 50000 bis 250000 mm$^{-1}$ besitzen. — Es gilt

$$K_{\mathrm{mm}^{-1}} = \frac{4\pi (n\varkappa)}{\lambda_{\mathrm{mm}}},$$

wo $(n\varkappa)$ als Absorptionskoeffizient und $\varkappa$ als Absorptionsindex bezeichnet wird.



schmolzenen Salze zwischen amorphen Quarzplatten hergestellt. Die optische Dicke $nd$ der Schichten wurde mit Interferenzen im kontinuierlichen Spektrum nach der Methode von Wernicke* ermittelt. Dann wurden die Brechungsindizes $n$ an polierten Flächen großer Salzkristalle aus dem Polarisationswinkel bestimmt. So ergaben sich folgende Zahlen:

Tabelle 1.

| | TlCl | TlBr | TlJ |
|---|---|---|---|
| Optische Dicke $nd$ . . . | 29,5 $\mu$ | 7,3 $\mu$ | 10,3 $\mu$ |
| Brechungsindex $n$ . . . | 2,2 | 2,3 | 2,55 |
| Schichtdicke $d$ . . . | 13,4 $\mu$ | 3,2 $\mu$ | 4,0 $\mu$ |

Die angegebenen Werte der Schichtdicken $d$ beziehen sich auf kreisrunde Flächen von 3 mm Durchmesser, die aus den erheblich größeren Kristallflächen mit einem aufgekitteten Metallfenster ausgeblendet wurden.

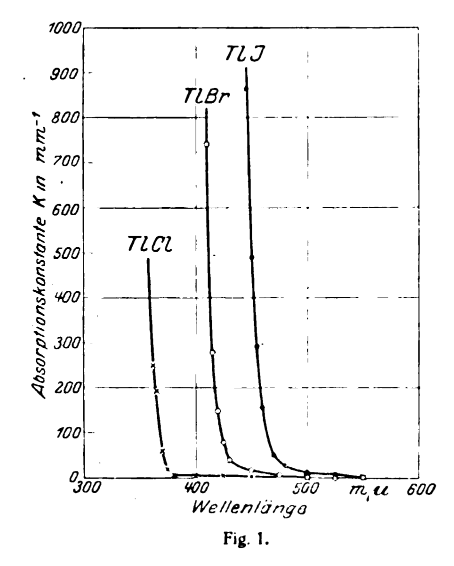



Fig. 1.

Zur Absorptionsmessung diente wieder lichtelektrische Photometrie mit doppelter spektraler Zerlegung. Der Reflexionsverlust ist nur angenähert ausgeschaltet worden. Er wurde in dem verhältnismäßig kleinen ausgemessenen Spektralgebiet als konstant betrachtet und dem langwelligen horizontalen Ausläufer der Absorptionskurven die Absorption Null zugeordnet.

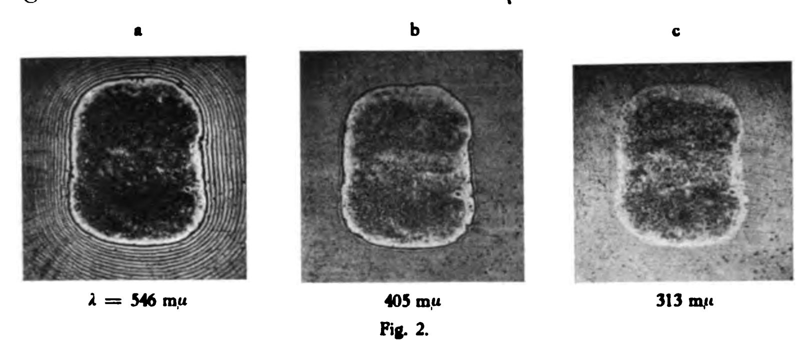
§ 3. **Der weitere Verlauf der ultravioletten Eigenabsorption von TlCl, TlBr und TlJ.** Nach den in § 2 genannten Vorversuchen und Überlegungen kamen zur Ausmessung des Absorptionsverlaufes in den Spektralgebieten, in denen wir die ersten Absorptionsmaxima vermuteten, nur Kristalle sehr geringer Schichtdicken in Frage. Konnten in Fig. 1 mit Schichtdicken von 3 bis 4 $\mu$ gerade noch Absorptionskonstanten bis zu 800 mm$^{-1}$ erreicht werden, so durften die Schichtdicken für Absorptionskonstanten der Größenordnung $10^5$ höchstens einige Hundertstel $\mu$ betragen.

* W. Wernicke, Pogg. Ann., Ergänzungsband 8, 68, 1878.

Der Übergang zu kleineren Schichtdicken war an sich nicht unerwünscht, da dünnere Schichten besser haltbar sind als dicke. Sie springen nicht leicht von der Quarzplatte los und werden nur selten trübe.

Zur Herstellung der Kristallschichten von etwa $^1/_{100}\,\mu$ Dicke wurde das geschmolzene Salz wieder kapillar zwischen amorphen Quarzplatten eingesaugt und dann ein kleines Flächenstück unter hohen Druck gesetzt. Das gelang technisch mit einem einfachen Kunstgriff. Die Backen einer Parallelflachzange wurden mit Asbest umkleidet und in der Mitte mit zwei möglichst ebenen Asbestpolstern von 3 bis 5 mm Durchmesser versehen. Diese Polster erlaubten dann, über einer Gebläseflamme die Mitte der amorphen Quarzplatten bis zum gewünschten Abstand zusammenzudrücken.

Die so gewonnenen Schichten sind natürlich keineswegs planparallel. Gegenüber einer Schichtdicke von etwa 10 m$\mu$ kommen bereits alle Un-




$\lambda$ = 546 m$\mu$ 405 m$\mu$ 313 m$\mu$

Fig. 2.

vollkommenheiten der Quarzpolitur in Frage. Das zeigen die in Fig. 2 abgedruckten Photographien. Sie sind von einer TlJ-Schicht im reflektierten, monochromatischen Hg-Licht aufgenommen worden. Fig. 2a läßt die gepreßte dünne Schicht deutlich als „schwarzen Fleck" in dem ausgedehnten Interferenzstreifensystem der Wellenlänge 546 m$\mu$ erkennen. In Fig. 2b wird die Wellenlänge 405 m$\mu$ in den nicht gepreßten Teilen der Fläche schon so stark geschwächt, daß Interferenzstreifen nur noch in der nächsten Umgebung des gepreßten Fleckes erkennbar sind. In Fig. 2c endlich wurde die Wellenlänge 313 m$\mu$ benutzt. Sie läßt nur noch den „schwarzen Fleck" erkennen.

Die auf allen Bildern so deutlichen Ungleichmäßigkeiten der Schichtdicke waren nicht zu vermeiden, wenn man nicht unverhältnismäßig große Mittel auf die Politur der Quarzplatten verwenden wollte. Für den Zweck der vorliegenden Arbeit genügte es, besonders fehlerhafte Stellen,

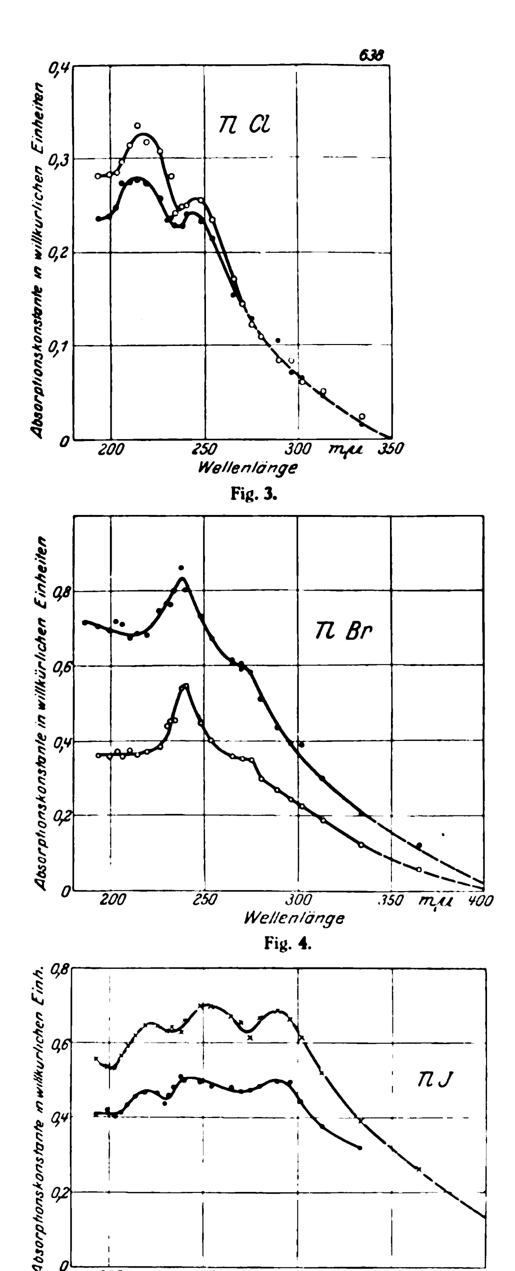



Fig. 3.

Fig. 4.

Fig. 5.

Fig. 3 bis 5. Die Absorptionskonstante $K$ erreicht beim Höchstwert ungefähr die Größenordnung 50000 mm⁻¹.

wie in der Mitte der Fig. 2a bis 2c, für die Messungen durch Ausblendung unschädlich zu machen.

Die geringe Dicke der Schichten und ihre Inhomogenität beseitigte die Gefahr, daß die Absorptionskurven durch Interferenzerscheinungen verfälscht wurden. Zur Sicherheit wurden stets mehrere verschiedene Schichten hergestellt und teils einzeln, teils zu zweien übereinandergelegt gemessen. Wir haben in den Fig. 3 bis 5 stets Messungen an zwei verschiedenen Schichten dargestellt.

Bei der Ungleichförmigkeit der Schichten war es ausgeschlossen, die Reflexions- und Streuungsverluste bei der lichtelektrischen Photometrierung des durchfallenden Lichtes in bekannter Weise durch Verwendung mehrerer bekannter Schichtdicken auszuschalten. Wir mußten uns wieder auf ein Näherungsverfahren beschränken, das die Wellenlängenabhängigkeit der genannten Verluste außer acht läßt. Es war nach Fig. 1 bekannt, bei welchen Wellenlängen für die drei untersuchten Thalliumhalogenide die Ab-

sorptionskonstante $K$ den Wert 200 $mm^{-1}$ erreicht. Andererseits ist für die Dicke der Kristallschichten im „schwarzen Fleck" $10^{-4}$ mm sicher ein oberer Grenzwert (§ 4). Für das Produkt $K.d = 200.10^{-4} = 0{,}02$ ist im Maßstab der Fig. 3 bis 5 die Grenze der noch sicher erkennbaren Absorption erreicht. Infolgedessen haben wir in den Fig. 3 bis 5 die Kurven jeweils bei der Wellenlänge in die Abszissenachse einmünden lassen, bei der nach Fig. 1 die Absorptionskonstante $K$ den Wert 200 $mm^{-1}$ erreicht.

§ 4. **Absolutwerte der Absorptionskonstanten für TlJ.** Tl-Spiegel lassen sich sehr bequem durch Destillation im Hochvakuum herstellen und hinterher durch Joddampf in TlJ verwandeln. Für die besten der so hergestellten wurde die Dicke nach dem Wienerschen Verfahren* mit Interferenzstreifen zu $21 \pm 2$ mμ ermittelt. Die gemessene Absorptionskurve glich durchaus den in Fig. 3c dargestellten. Die Absorptionskonstante $K$ in den drei Maximis berechnete sich mit der genannten Schichtdicke zu 50000 $mm^{-1} \pm 10\%$. Es ergab sich also in der Tat die nach den Vorversuchen in § 2 erwartete Größenordnung. Aus dem Wert für $K$ ließ sich dann rückwärts die Dicke der in Fig. 3c benutzten TlJ-Schichten berechnen. Sie ergab sich für die beiden Meßreihen der Fig. 3c zu etwa 10 und 14 mμ.

§ 5. **Die Absorptionsspektra von $PbCl_2$- und von $PbJ_2$-Kristallen.** Das zweiwertige Blei ergibt bei spurenweiser Anwesenheit in Alkalihalogenidgittern kaum minder scharfe Absorptionsstreifen als das einwertige Tl. Wir haben infolgedessen auch die Bleihalogenide in reinem Zustande durchzumessen versucht.

Die Fig. 6 und 7 zeigen die Ergebnisse für das Chlorid und das Jodid. Das Bromid ist im Schmelzfluß sehr zähe. Die Herstellung hinreichend dünner gepreßter Schichten mißlang trotz zahlreicher Versuche.

§ 6. **Das Absorptionsspektrum von AgJ-Kristallen.** Nach Smakulas Dissertation kann auch das Ag-Ion in Alkalihalogeniden bei spurenweiser Anwesenheit sehr scharfe Absorptionsstreifen erzeugen. Allerdings liegen sie bei erheblich kürzeren Wellen als die von Tl und Pb verursachten Banden. Wir haben demgemäß auch AgJ in reinem Zustande untersucht. Diese Messung war auch noch aus einem anderen Grunde wichtig: Schell** hatte in seiner Leipziger Dissertation für AgJ das in

* O. Wiener, Wied. Ann. **31**, 629, 1887; F. Bielz, ZS. f. Phys. **32**, 93, 1925.

** C. Schell, Ann. d. Phys. **35**, 711, 1911.



Fig. 8 punktierte Absorptionsspektrum beschrieben. Der steile Abfall der Absorptionskonstanten unterhalb 270 mμ widersprach allen unseren Erfahrungen. Wir haben daher AgJ in gepreßter Schicht untersucht. Die Absorptionskurve stimmt von 480 bis 270 mμ durchaus befriedigend mit Schells Ergebnissen überein, unterhalb von 270 mμ finden wir jedoch

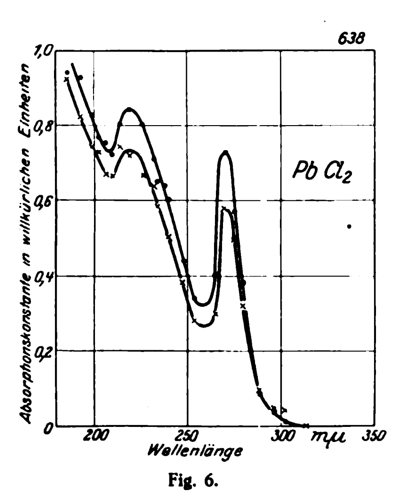



Fig. 6.

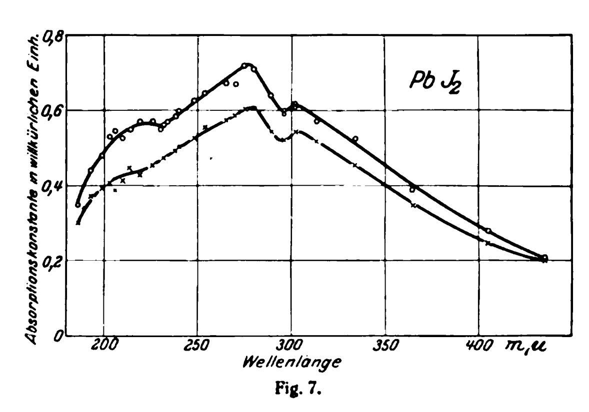



Fig. 7.

einen ganz anderen Verlauf, nämlich einen weiteren Anstieg mit zwei deutlichen Maximis bei etwa 225 und 242 mμ. Das gleiche Ergebnis, Anstieg und Maxima, fanden wir auch, als wir eine AgJ-Schicht durch Jodieren eines Silberspiegels auf Quarz herstellten, wie es Schell gemacht hatte.

Wir glauben, daß der Befund Schells, der Abfall der Absorptionskurve unterhalb 270 mμ, durch Nebenlicht bei der photographischen

Photometrierung vorgetäuscht worden ist, weil Schell auf die nach unseren Erfahrungen unerläßliche doppelte spektrale Zerlegung verzichtet hat.

Unsere zahlreichen weiteren Messungen an Silberhalogeniden gehen über den Rahmen dieser Mitteilung hinaus. Nur ein Punkt muß noch klargestellt werden: In Smakulas Dissertation wurde aus Absorptionsmessungen an AgCl–NaCl- und AgBr–NaBr-Mischkristallen der Schluß gezogen, daß reines kristallines AgCl bzw. AgBr erst bei 250 bzw. 260 mμ merklich absorbiert. Dieser Schluß war falsch. Reine AgCl- und AgBr-Kristalle zeigen schon bei der Wellenlänge 405 mμ bzw. 460 mμ merkliche Absorption.

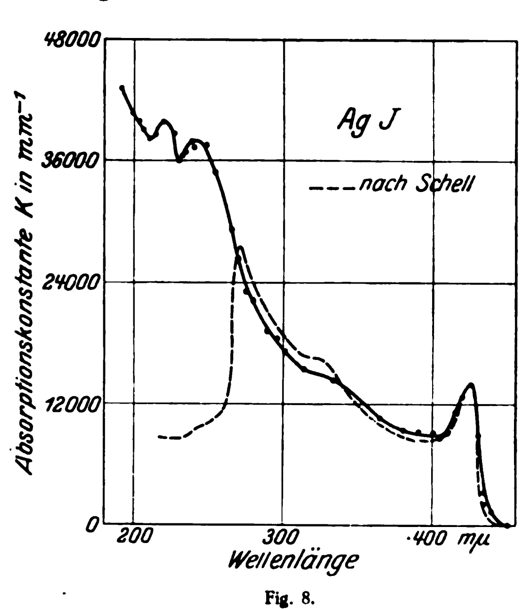



Fig. 8.

§ 7. Das Absorptionsspektrum des TlJ bei $-193^{0}$. Die Maxima der oben dargestellten Absorptionsspektra waren, von wenigen Ausnahmen abgesehen, nicht so scharf, wie es für die Festlegung der optischen Energiestufen der Halogenidkristalle erwünscht war. Wir haben daher versucht, durch Abkühlung eine Verschmälerung der Banden zu erreichen, aber nur mit sehr geringem Erfolg. Fig. 9 zeigt Messungen an TlJ bei der Temperatur der flüssigen Luft. Die dafür geeignete Versuchsanordnung findet sich in der Dissertation von H. Lorenz, Fig. 1 und 2, beschrieben.

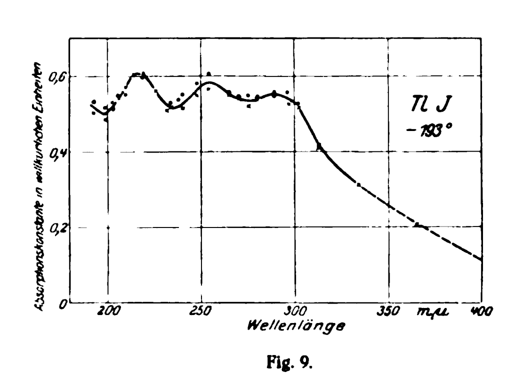



Fig. 9.

§ 8. Das Absorptionsspektrum reiner Jodkristalle. Die ersten ultravioletten Energiestufen der Halogenide sind wohl ohne Zweifel den Halogen**anionen** zuzuordnen, deren Spektrum im einzelnen erheblich durch den Einfluß der an sie gebundenen Kationen mitbestimmt wird. Bei den Jodiden beginnt z. B. im K J eine nennenswerte Absorption erst unterhalb 250 m$\mu$. Das Bleikation hingegen verschiebt die Absorption des Jodanions so weit, daß die Kristalle bereits eine starke Orangefärbung zeigen. Dabei macht das Absorptionsspektrum des Pb $J_2$-Kristalls durchaus den Eindruck, als ob man im Anfang des Schumann-Spektralgebiets bereits die ersten Energiestufen des Anions überwunden hat und wieder ein Durchlässigkeitsgebiet erreicht, bevor die Energiestufen des Kations beginnen.

Im Zusammenhang mit diesen Überlegungen lag es nahe, einmal das Absorptionsspektrum von Jodkristallen auszumessen, obwohl diese keine Jod**ionen** enthalten.

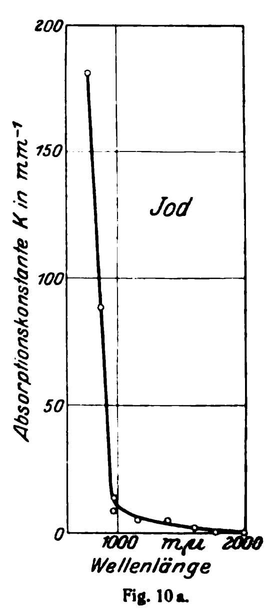


Fig. 10 a.

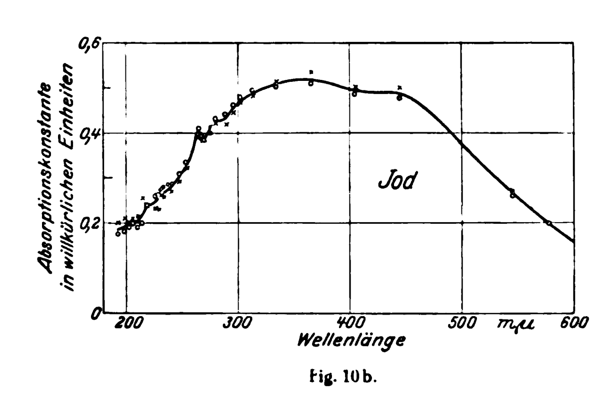


Fig. 10 b.

Jod läßt sich genau wie die Halogenide zwischen Quarzplatten einschmelzen und in dünne Schichten auspressen. Nur muß man die Ränder der Quarzplatten hinterher verkitten, um ein rasches Verdampfen des Jods zu verhindern.

Fig. 10a zeigt den Einsatz der Eigenabsorption im Ultraroten. Die Messungen sind von Maslakowetz an einer Schicht ausgeführt worden, deren Dicke interferometrisch zu 8,55 $\mu$ bestimmt wurde. (Eine derartige Jodschicht zwischen Quarzplatten bildet nach dem Augenschein der Figur ein gutes Ultrarotfilter.)

Für das weitere Absorptionsgebiet des Jods, das dann in Fig. 10b folgt, können wir die Ordinaten nur in willkürlichen Einheiten angeben, da die Dicken der gepreßten Schichten nicht bekannt waren. Der hohe Dampfdruck des Jods gestaltet die Dickenmessung in diesem Falle recht schwierig. Sicher ist die Absorption im Maximum von der gleichen Größenordnung wie bei den Halogeniden. Wesentlich ist uns vor allem der Abfall der Absorption im Gebiet der kürzesten Wellen. Es scheint tatsächlich bald unterhalb 200 m$\mu$ ein neues Gebiet der Durchlässigkeit zu folgen.

§ 9. Die Absorptionsspektra von zwei weiteren Alkalihalogenidphosphoren, KJ + Tl und KJ + Pb. Das Ziel dieser Arbeit war ein Vergleich des Absorptionsspektrums, das z. B. Tl Cl das erste Mal als reiner Kristall, das zweite Mal in feiner Verteilung z. B. in K Cl zeigt, also in dem Zustand, in dem es den KCl-Kristall in einen lichtelektrischen Leiter und guten Phosphor verwandelt. Zu diesem Zweck müssen wir den bisher bekannten zwei weitere Beispiele hinzufügen:

Beim K J mit Tl-Zusatz war es früher nicht gelungen, durch direkte optische Absorptionsmessungen mehr als die erste scharfe Energiestufe bei 287 m$\mu$ nachzuweisen, weil sich den weiteren nach kürzeren Wellen folgenden Absorptionsstreifen der Einsatz der Absorption des Grundmaterials, also des K J selbst, unterlagerte. Inzwischen hat Lorenz* in seiner Dissertation gezeigt, wie man die Absorption des Grundmaterials durch Abkühlung mit flüssiger Luft zurückdrängen kann. Durch Anwendung dieses Kunstgriffs haben wir dann auch beim K J mit Tl-Zusatz die zweite Absorptionsbande freilegen und ausmessen können. Sie liegt, wie Fig. 11a zeigt, bei tiefer Temperatur bei 233 m$\mu$, entsprechend 5,38 Volt. Bei Zimmertemperatur müßte sie daher bei etwa 238 m$\mu$ oder 5,21 Volt liegen, falls die Abkühlung beide Banden um den gleichen Betrag verschiebt.

Weiterhin haben wir bei K J mit spurenweisem Zusatz von Tl-Ionen auch zum ersten Male für einen Alkalihalogenidphosphor die dritte Energiestufe mit direkter optischer Absorptionsmessung nachweisen können. Wir haben den Kristall mit relativ hoher Konzentration in dünner Schicht zwischen Quarzplatten eingeschmolzen untersucht. So ist das Absorptionsspektrum in Fig. 11b erhalten. Es gibt zwar die Lage, aber nicht das Intensitätsverhältnis der drei Absorptionsstreifen richtig wieder. Denn das Spektrum mußte aus Messungen an zwei

---

* H. Lorenz, ZS. f. Phys. **46**, 558, 1928.

Schichten verschiedener Dicke zusammengesetzt werden, wobei der Punkt bei 226 mμ als Anschlußwert diente. Es kann keine Gewähr dafür übernommen werden, daß beide Schichten die gleiche Konzentration an Tl-Ionen enthielten, da die Herstellung der Schichten mit Verdampfungsverlusten verbunden ist. So kann sich also die vom Grundmaterial, dem KJ, herrührende Absorption den beiden Maximis bei 218 und 235 mμ mit verschiedenen Anteilen unterlagern.

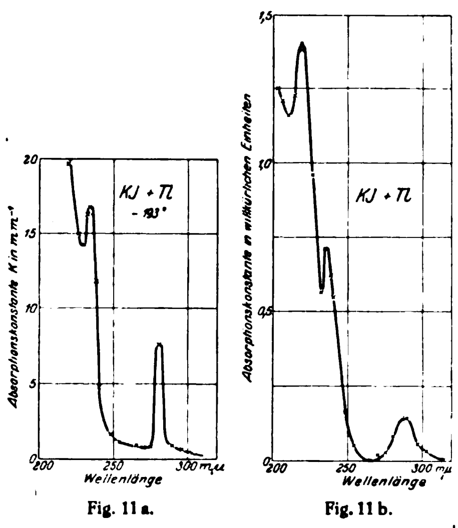



Fig. 11 a. Fig. 11 b.
Auf 100 g KJ 30 mg Thallium, Kristall Nr. 63.

Phosphore aus KJ mit spurenweisem Pb-Zusatz haben wir früher als „nicht herstellbar" bezeichnet. Das stimmt insofern, als die erzielbaren Absorptionsstreifen an Höhe und Schärfe weit hinter dem zurückstehen, was man in anderen Alkalihalogeniden mit Pb-Zusatz erzielen kann. Inzwischen hat jedoch Smakulas Dissertation gezeigt, daß große Bandenschärfe durchaus nicht für alle Alkalihalogenidphosphore wesentlich ist. Infolgedessen haben wir die Versuche, Pb-Ionen auch in KJ-Gitter einzubauen, noch einmal aufgenommen. Der Erfolg ist zwar dürftig, aber es sind immerhin zwei ziemlich verwaschene Banden zu erkennen. Fig. 12 gibt Messungen an einem Kristall, dessen Schmelzfluß auf 100 g KJ 25 mg Blei enthielt.

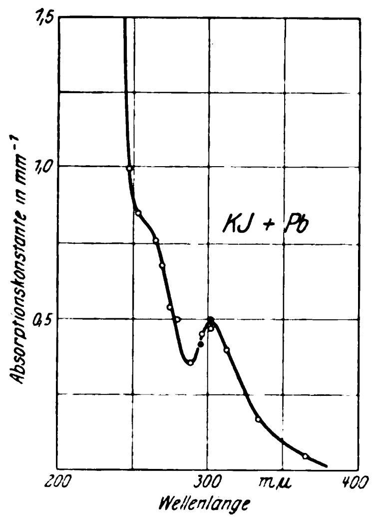



Fig. 12.
K = 2,6 mm⁻¹ bei λ = 219 mμ.

§ 10. **Vergleich der Absorptionsspektra der Halogenide von Tl und Pb in reinem Zustande und Einbau in ein Alkalihalogenidgitter.** Zur leichten Ausführung dieses Vergleichs sind die erforderlichen Zahlen in Tabelle 2 zusammengestellt. Die Zahlen der linken Hälfte sind den Fig. 3 bis 7 entnommen. Die Zahlen der rechten Hälfte geben, kurz gesagt, die Absorptionsspektra der Alkalihalogenidphosphore, die Tl bzw. Pb als „wirksame Metalle" enthalten.

Bei den reinen Kristallen befindet sich z. B. ein Tl-Ion in einer Umgebung, in der alle weiteren Kationen ebenfalls dem Tl angehören. Im Mischkristall fein verteilt, also im Alkalihalogenidphosphor, befindet sich das Tl-Kation in einer Umgebung, in der alle weiteren Kationen einem Alkalimetall angehören. Man kann daher unmöglich erwarten, daß das Tl-Ion in beiden Fällen in identischer Weise das Halogenanion beeinflußt. Es ist ausgeschlossen, daß die Halogenanionen ihre Absorptionsmaxima bei genau den gleichen Wellenlängen zeigen. Trotzdem geht die Übereinstimmung für die Banden größter Wellenlänge in den Spalten 1 und 1* so weit, daß ein Zufall ausgeschlossen erscheint.

Tabelle 2.

| Reines Schwermetallhalogenid | Wellenlänge der Absorptionsmaxima in $m\mu$ | | | Schwermetallhalogenid, gelöst in | Wellenlänge der Absorptionsbanden in $m\mu$ | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1 | 2 | 3 | | 1* | 2* | 3* |
| | | | | Na Cl . . . | 254 | 199 | — |
| Tl Cl . . . | 245 | 216 | — | K Cl . . . | 251 | 196 | — |
| | | | | Rb Cl . . . | 248 | 193 | — |
| Tl Br . . . | 273 | 239 | — | Na Br . . | 267 | 216 | — |
| | | | | K Br . . . | 261 | 210 | — |
| Tl J . . . . | 289 | etwa 250 | etwa 220 | K J . . . | 287 | 236 | 218 |
| | | | | Na Cl . . . | 274 | 193 | — |
| $PbCl_2$ . . . | 271 | 219 | — | K Cl . . . | 273 | 196 | — |
| | | | | Rb Cl . . . | 272 | 198 | — |
| $PbJ_2$ . . . | 303 | 278 | — | K J . . . | 304 | etwa 265 | — |

Demnach kann man in einem Tl Cl-Gitter nahezu alle Tl-Ionen durch Alkaliionen ersetzen, ohne daß die für das Tl Cl charakteristischen ultravioletten Dispersionsfrequenzen verlorengehen. Im Gegenteil, sie treten sehr viel schärfer und daher leichter ausmeßbar hervor, wenngleich im Spektrum etwas verschoben. — Trifft diese Auffassung zu, so geben die Alkalihalogenidphosphore die Möglichkeit, die ultravioletten Energiestufen des Tl Cl usw. mit großer Schärfe zu bestimmen, vorausgesetzt, daß **eine** experimentelle Bedingung erfüllt wird: Wenn man das TlCl in einem anderen Kristall fein verteilt unter Mischkristallbildung „auflöst",

so muß man dafür sorgen, daß das Kation des Grundmaterials oder Lösungsmittels den „gelösten“ Tl-Ionen unter gewissen chemischen und kristallographischen Gesichtspunkten möglichst ähnlich wird. Dann tritt der Einfluß des „Lösungsmittels“ so weit zurück, daß der Gewinn der großen Bandenschärfe nicht durch den Nachteil einer Bandenverschiebung aufgewogen wird. In dieser Betrachtungsweise gewinnen die Absorptionsstreifen der Kristallphosphore eine Bedeutung, die erheblich über ihren bisherigen Rahmen hinausgeht. Sie versprechen für die Energiestufen fester Körper allgemein, nicht nur für die der Halogenide von Tl und Pb, bei Wahl passender „Lösungsmittel“ eine ähnliche experimentelle Vereinfachung wie die Anwendung geringer Dichten bei der optischen Untersuchung von Gasen und Dämpfen. Hiermit dürfte zur Genüge angedeutet sein, in welcher Richtung die Untersuchungen fortgeführt werden. Wir hoffen auf diesem Wege auch bald Klarheit darüber zu gewinnen, welche Bedeutung den Energiestufen im einzelnen zukommt.

## Zusammenfassung.

1. Es werden die ultravioletten Absorptionsspektren folgender Kristalle untersucht: Tl Cl, Tl Br, Tl J, $PbCl_2$ und $PbJ_2$. Man findet die Spektra in den Fig. 3 bis 7. Die ersten ultravioletten Dispersionsfrequenzen sind deutlich erkennbar.

2. Die erforderlichen Kristallschichten von einigen mμ Dicke werden unter Druck zwischen amorphen Quarzplatten hergestellt.

3. Ein Vergleich der an den reinen Substanzen gemessenen Energiestufen mit den Absorptionsbanden solcher Phosphore, die die Substanzen in feiner Verteilung enthalten, stimmt für die ersten Banden weitgehend überein (Tab. 2).

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft haben wir sehr für wertvolle Hilfe zu danken.

Göttingen, Erstes Phys. Institut der Universität, Januar 1928.

# Studien zur Kenntnis der Natur der Photolumineszenz von Uranylsalzen.

Von **S. J. Wawilow** und **W. L. Lewschin** in Moskau.

Mit 21 Abbildungen. (Eingegangen am 27. Februar 1928.)

Das Leuchten von Uranylsalzkristallen, Urangläsern und flüssigen Lösungen klingt nach dem Gesetz $J = J_0 e^{-\frac{t}{\tau}}$ ab. Nur bei Erregung durch kurzwelliges Ultraviolett erscheint in einigen Substanzen noch ein zweiter Abklingungsprozeß von kurzer Dauer. In allen untersuchten Fällen ist keine Fluoreszenz und nur Phosphoreszenz vorhanden. Die Abklingungsdauer von Lösungen ist durch Temperatur und Konzentration in weiten Grenzen bedingt. Dabei wird das exponentielle Gesetz immer befolgt, und die anfängliche Intensität $J_0$ bleibt unverändert. Demzufolge sowie auch nach den direkten Messungen ist $\tau$ der Lichtsumme proportional. Die Temperatur spielt nur eine Nebenrolle, die Abklingung und Auslöschung sind in der Hauptsache durch die Zähigkeit der Lösung bestimmt. Das Leuchten bleibt unpolarisiert bei allen Bedingungen der Versuche. Diese und andere Versuche führen zu der Annahme, daß die Photolumineszenz der Uranylsalze den strahlenden Übergängen von den metastabilen Zuständen der angeregten Moleküle entspricht. Dabei finden einige Erscheinungen der Auslöschung des Leuchtens eine quantitative Erklärung.

Die unten beschriebenen Versuche bilden einen Beitrag zur Kenntnis der Natur des Leuchtens von Uranylsalzen. Einige Folgerungen, die durch erzielte Ergebnisse wahrscheinlich werden, sind am Schlusse der Abhandlung diskutiert.

§ 1. Das Abklingungsgesetz der festen Uranylsalze nach früheren Untersuchungen. Ein reiches neues Material über die zu behandelnde Frage ist in einer amerikanischen Monographie* gesammelt. Die Verfasser hatten für manche Uranylsubstanzen die Abklingung phosphoroskopisch bestimmt. In dem Buche fehlen die Zahlenangaben, und die Ergebnisse sind durchweg graphisch dargestellt, indem meistenteils, im Anschluß an die früheren theoretischen Überlegungen der Verfasser, als Ordinaten die Werte $J^{-\frac{1}{2}}$ aufgetragen sind ($J$ = Intensität des Leuchtens zu gegebener Zeit). Die auf diese Weise erhaltenen Punkte sind willkürlich genug durch gebrochene Gerade verbunden. Ein Beispiel dafür ist in der Fig. 1 reproduziert, wo das Abklingen von Uranylrubidiumnitrat bei vier verschiedenen anregenden Intensitäten dargestellt ist. Die amerikanischen Autoren sind geneigt, den geradlinigen „Teilprozessen" eine physikalische Bedeutung zuzuschreiben; so meinen sie, daß die in

* E. L. Nichols and H. L. Howes in collaboration with E. Merritt, D. T. Wilber and F. G. Wick, Fluorescence of the uranyl salts. Washington 1919.



der Fig. 1 gezogenen Linien eine Abhängigkeit der Dauer der Teilprozesse von der anregenden Intensität beweisen. Bei Berechnung der graphischen Angaben überzeugten wir uns aber, daß fast in allen Fällen die Ergebnisse befriedigend und manchmal recht gut durch das exponentielle Gesetz

$$J = J_0 e^{-\frac{t}{\tau}} \qquad (1)$$

ausgedrückt werden können. In der Fig. 2 sind die Angaben der Fig. 1 so dargestellt, daß als Ordinaten die log $J$ gewählt wurden. Es ist ersichtlich, daß das Abklingen exponentiell vor sich geht und $\tau$ natürlicherweise bei allen erregenden Intensitäten denselben Wert hat; die angebliche Abhängigkeit des Abklingens von der Intensität verschwand von selbst. Ebenso wurde fast das ganze in dem genannten Buche angeführte Material neu berechnet. In der Tabelle 1 sind die gefundenen $\tau$ zusammengestellt.

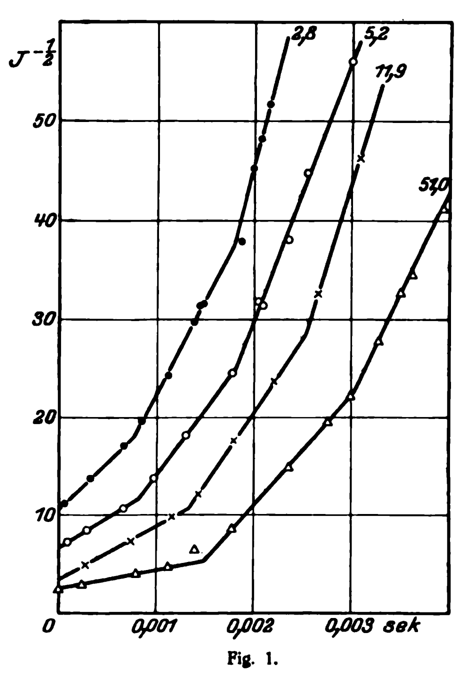


Fig. 1.

Tabelle 1.

| Substanz | $\tau \cdot 10^4$ | Seite der Monographie |
|---|---|---|
| Uranglas . . . . . . . . . | 4,45 | 47 |
| Uranylammoniumsulfat . . | 4,3 | 47 |
| Uranylnitrat . . . . . . . | 5,6 | 43 |
| Uranylsulfat . . . . . . . | 2,55 * | 43 |
| Uranylrubidiumnitrat . . . | 6,7 | 51 |
| Uranylrubidiumchlorid . . | 4,2 | 43 |
| Uranylkaliumsulfat . . . . | 4,15 | 47 |

Nur im Falle der Kathodolumineszenz ist nach den Ergebnissen der genannten Autoren das Gesetz (1) sicher ungültig (vgl. § 6 dieser Abhandlung).

* Auf der S. 47 der Monographie ist eine zweite Kurve für Uranylsulfat mitgeteilt, die aber einem ganz anderen Werte von $\tau$, $4{,}4 \cdot 10^{-5}$ sec, entspricht. Die Ursache dieser Unstimmigkeit ist uns unbekannt.

Auf Grund dieser Analyse der Beobachtungen der amerikanischen Forscher schließen wir also, daß das Abklingen der Photolumineszenz aller untersuchten festen Uranylsalze im Intervall (meistenteils) von etwa $3 \cdot 10^{-4}$ bis $4 \cdot 10^{-3}$ sec dem Gesetz (1) folgt. Das steht im Einklang mit ursprünglichen, natürlich weniger genauen, Messungen von E. Becquerel.

§ 2. Die ersten Stadien des Abklingens von festen Uranylsalzen. In einer früheren Arbeit* fanden wir, daß das Leuchten der

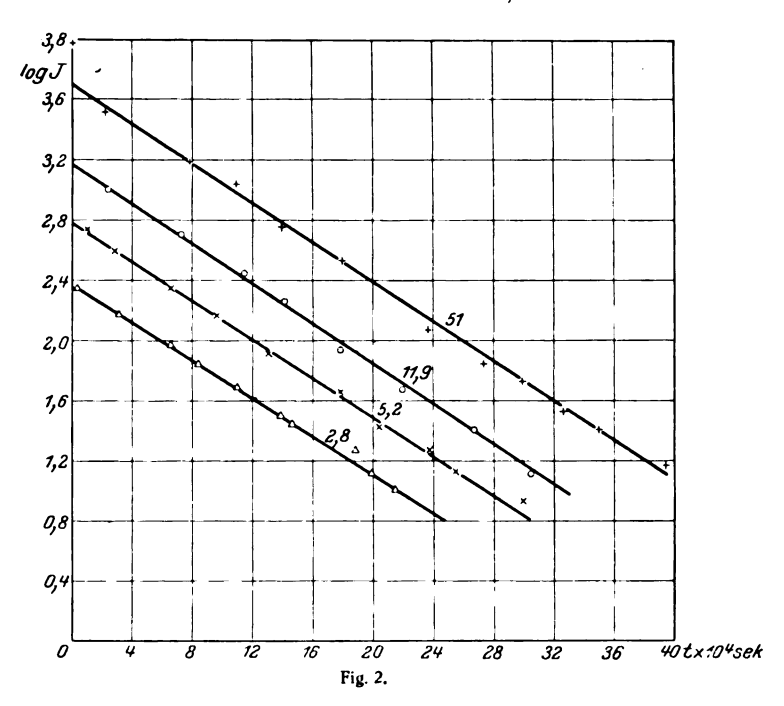


Fig. 2.

festen Farbstofflösungen einer Überlagerung zweier verschiedener Prozesse entspricht, einer Fluoreszenz und einer Phosphoreszenz, zwischen welchen kein stetiger Übergang stattfindet. In flüssigen Lösungen ist nur Fluoreszenz vorhanden. Diese Tatsache wurde von Gaviola und Pringsheim** nach einer anderen Methode bestätigt. Im Falle des Uranglases fanden wir aber nur Phosphoreszenz allein, was ganz deutlich durch eine dunkle Stelle (eine Verspätung gegen die Marke des zerstreuten Lichtes oder der Fluoreszenz) am Kopfe des auseinandergezogenen

* S. J. Wawilow und W. L. Lewschin, ZS. f. Phys. **35**, 920, 1926.

** E. Gaviola und P. Pringsheim, ebenda **43**, 384, 1927.

Bildes des Leuchtens bei Beobachtung im Phosphoroskop mit rotierendem Spiegel zum Vorschein kam*. Bei ähnlichen Beobachtungen mit einem Uranylnitratkristall konnten wir damals, wegen der starken Zerstreuung des Lichtes im Kristall, nicht entscheiden, ob diesenfalls auch keine Fluoreszenz vorhanden war. Nach einem Resultat von Gaviola und Pringsheim, das jedoch mit allem Vorbehalt wiedergegeben war, konnte man im Kristall die Existenz einer Fluoreszenz von der Dauer $5 \cdot 10^{-9}$ sec erwarten. Zur Aufklärung der Verhältnisse in den ersten Stadien des Abklingens der Uranylsalze wurden jedenfalls neue, insbesondere photometrische Beobachtungen nötig.

Neue Versuche wurden mit unserem Phosphoroskop mit rotierendem Spiegel angestellt, der in der zitierten Arbeit schon beschrieben ist. In diesem Instrument wird das Licht der untersuchten Substanz, das praktisch momentan durch Funken angeregt wird, vermittelst eines rotierenden Spiegels auf mattiertem Glas im Abstand von 139 cm auseinandergezogen. In der vorliegenden Arbeit wurden einige Verbesserungen eingeführt. Für die Rotation des Spiegels und die Auslösung des Funkens war diesmal ein Synchronmotor aufgestellt; infolgedessen wurden die Änderungen der Funkenlänge an der rotierenden Elektrode etwas herabgesetzt. Trotzdem wurden durch diese Variationen (die hauptsächlich durch zufällige Ionisationsverhältnisse bedingt sind) sehr schädliche Schwankungen des Phosphoreszenzbildes auf dem mattierten Glas hervorgerufen. Die Amplitude dieser Schwankungen erreichte in verschiedenen Versuchen 1 bis 3 cm. Im Abstande 139 cm vom Spiegel und bei 25 Umdrehungen in der Sekunde entspricht 1 cm des Bildes $2{,}3 \cdot 10^{-5}$ sec. Bei qualitativen Beobachtungen konnten wir den Zustand am Kopfe des Bildes mit einer Genauigkeit von etwa 1 mm, d. h. $2{,}3 \cdot 10^{-6}$ sec, ablesen. Im Falle der photometrischen Messungen aber sind die sicheren Beobachtungen wegen der Schwankungen des Bildes nur im Abstande von 1 bis 3 cm vom Anfang möglich, also von 2 bis $6 \cdot 10^{-5}$ sec nach der Erregung.

Der Strahlengang der Photolumineszenz wurde in der neuen Anordnung vereinfacht und verkürzt, indem die beiden totalreflektierenden Prismen weggelassen wurden und das Licht direkt auf die abbildende Linse fiel. Zur Erregung wurden Quarzlinsen benutzt. Durch diese Abänderungen gelang es die Intensität des Bildes wesentlich zu steigern.

---

* Eine einfache Interpretation dieser Verspätung wurde uns von Herrn E. Gaviola mitgeteilt. Vgl. darüber S. J. Wawilow und W. L. Lewschin, ZS. f. Phys. 41, 539, 1927.



Für die photometrischen Messungen der Abklingung erwies sich folgendes Verfahren als vorteilhaft. Durch die eine Hälfte des Spaltes des Phosphoroskops fiel das Licht der untersuchten Photolumineszenz, durch die andere das Licht einer Glühlampe mit eingeschobenem grünen Lichtfilter. Bei Rotation des Spiegels wird das reflektierte Licht der Lampe gleichmäßig auseinandergezogen, und nebenbei erscheint das abklingende Bild der Phosphoreszenz (Fig. 3). Die Helligkeit der Lampe läßt sich durch einen Wechselwiderstand in weiten Grenzen variieren. Die Abhängigkeit der Helligkeit des durch ein grünes Lichtfilter durchgelassenen Lichtes der Lampe von der angelegten Spannung wurde sorgfältig photometrisch bestimmt. Das eigentliche Photometer bestand, wie aus der Fig. 3 ersichtlich ist, aus einem kleinen mattierten Glas in einem Rahmen, der auf einer geteilten verschiebbaren vertikalen Stange befestigt war. Durch Einstellen der Stange auf eine bestimmte Höhe konnte man die Photometrierung an beliebiger Stelle des Phosphoreszenzbildes durch Gleichsetzen der Helligkeit der beiden Hälften des Sehfeldes ausführen. Die Messung des ganzen Abklingungsbildes dauerte 20 bis 30 Minuten, dabei wurde immer die Konstanz des Transformatorstromes kontrolliert. Ein wesentlicher Vorzug der beschriebenen photometrischen Anordnung besteht darin, daß die beiden zu vergleichenden Strahlenbündel immer unter demselben Winkel auf mattiertes Glas fallen und demzufolge parallaktische Fehler ausgeschlossen sind.

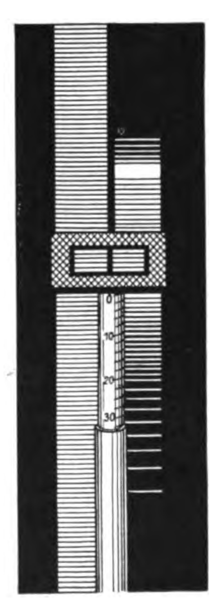


Fig. 3.

Ergebnisse. Durch Anwendung passender Lichtfilter konnten wir einwandfrei beweisen, daß in Kristallen der Uranylsalze keine merkliche Fluoreszenz vorhanden ist, d. h. kein Leuchtvorgang von der Dauer $< 2 \cdot 10^{-6}$ sec, der der Phosphoreszenz beigemischt werden konnte. Bei Erregung mit vollem Funkenlicht, ohne Lichtfilter, erscheint der Kopf des auseinandergezogenen Bildes im Phosphoroskop vielmal heller als die anliegenden Teile wegen der Zerstreuung des sichtbaren Lichtes in den Kristallen (Fig. 4a). Bei Verwendung eines Blauuviolglases oder noch besser eines Schwarzglases, das nur für Ultraviolett von etwa 300 bis 400 m$\mu$ durchlässig ist, verschwindet der helle Kopf vollkommen (Fig. 4b), die Intensität an dieser Stelle wird praktisch dieselbe wie in den an-

liegenden Stellen des Bildes; beim Vorhandensein einer Fluoreszenzmarke (die in der Fig. 4 auf der linken Seite angedeutet ist) ist auch die oben erwähnte Verspätung erkennbar. Solche Versuche wurden mit Uranyl nitrat, Uranylsulfat und anderen Kristallen mit demselben Resultat angestellt. Es gibt also in Uranylkristallen ebenso wie in den Urangläsern keine Fluoreszenz, deren Lichtsumme mehr als 2 bis 3% derjenigen der Phosphoreszenz betragen kann.



Fig 4.

Wir gehen jetzt zu den Ergebnissen der photometrischen Messungen des Abklingens in den ersten Stadien über. Im Einklang mit der Analyse in § 1 fanden wir bei allen von uns untersuchten Substanzen, daß von etwa $1 \cdot 10^{-4}$ sec an die Abklingung dem Gesetz (1) folgt. In der Tabelle 2 sind die ermittelten $\tau$ zusammengestellt. In der vierten Spalte sind zum Vergleich die entsprechenden Werte aus der Tabelle 1 wieder angeführt. Nur im Falle der Urangläser sind $\tau$ und $\tau'$ sehr verschieden, was man wahrscheinlich der verschiedenen Zusammensetzung und Konzentration der Gläser zuschreiben muß. In der Fig. 5 sind die $\log J$ als Funktion der Abklingungszeit für verschiedene Salze aufgetragen (I Uranylnitrat, II Uranylsulfat, III Uranylacetat, IV Uranylammoniumcarbonat), woraus die Genauigkeit ersichtlich ist, mit der die angegebenen $\tau$ bestimmt sind.

Tabelle 2.

| Substanz | Zahl der Messungen | $\tau \cdot 10^4$ | $\tau' \cdot 10^4$ |
|---|---|---|---|
| Uranylnitrat . . . . . . . | 3 | 5,4 | 5,6 |
| Uranylsulfat . . . . . . . | 9 | 2,6 | 2,55 |
| Uranylacetat . . . . . . . | 1 | 1,8 | — |
| Uranylammoniumcarbonat, $UO_2CO_3 2[(NH_4)_2CO_3]$ . | 1 | 0,3 | — |
| Uranglas 1 . . . . . . . . | 5 | 3,2 | 4,45 |
| Uranglas 2 . . . . . . . . | 2 | 2,8 | |

Die Dauerzeiten $\tau$ in der Tabelle wurden bei Anregung mit vollem Licht des Zinkfunkens mit reichem Ultraviolett erhalten, das sich wenigstens bis 200 m$\mu$ erstreckte. Es wurden aber auch Versuche mit homogenerem Licht, bei Erregung durch Glas, versilberte Quarzplatte, durch Schwarzglas usw. angestellt. In allen Fällen (wenn man einige, wenig

sichere Versuche ausschließt) blieb der gemessene Unterschied von $\tau$ innerhalb der Fehlergrenzen der Versuche.

Bei Anregung des Uranylsulfats und des Uranglases 1 mit vollem Funkenlicht ist das Gesetz (1) nur etwa von $1{,}2 \cdot 10^{-4}$ sec an erfüllt, in den ersten Stadien des Abklingens sind aber bedeutende systematische Abweichungen vorhanden, wie aus der Fig. 5 (für Uranylsulfat ○) ersichtlich ist. In Gegenwart eines blauen Lichtfilters verschwanden diese Abweichungen aber vollkommen (Kreuzchen in der Fig. 5). Die nächstliegende Erklärung hierfür ist in den erwähnten Schwankungen des Phosphoreszenzbildes zu suchen: in der Anwesenheit des zerstreuten Lichtes am Kopfe des Bildes können diese Schwankungen eine vergrößerte Intensität in den ersten

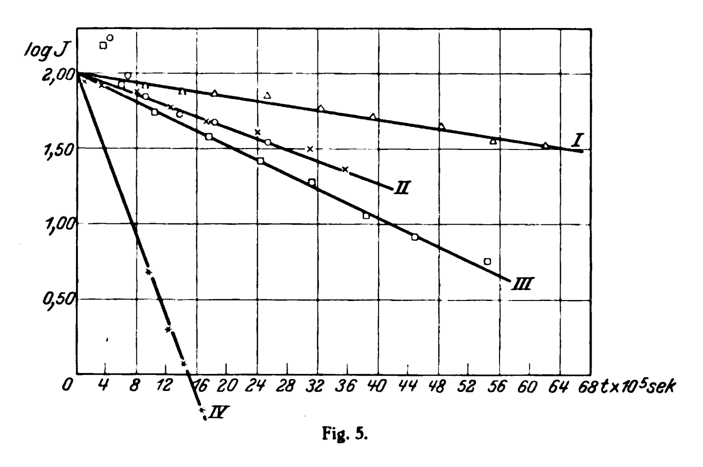



Fig. 5.

Stadien der Abklingung vortäuschen. Es zeigte sich aber, daß große Abweichungen schon in solchen Gebieten vorhanden sind, wo der Einfluß der Schwankungen jedenfalls zu vernachlässigen ist. Außerdem wurden diese Abweichungen beim Einschieben eines Glases kleiner, obwohl die Intensität des zerstreuten Lichtes dabei relativ sehr vergrößert wurde. Es blieb nun zu vermuten, daß im Uranylsulfat noch eine zweite Art der Lumineszenz mit wesentlich kurzer Dauer durch das ferne Ultraviolett mitangeregt wird. Um den Vorgang unter etwas einfacheren Bedingungen zu verfolgen, befreiten wir das erregende Licht einigermaßen vom sichtbaren Lichte und langwelligen Ultraviolett durch Ausnutzung der Chromasie der Quarzlinse. Im Brennpunkte des fernen Ultravioletts wurde eine Blende aufgestellt, die dieses Licht relativ besser durchließ. Die Kurve I ($\log J$) in der Fig. 6 entspricht der Abklingung von Uranylsulfat unter diesen Bedingungen; die Abweichungen von der Geraden,

so muß man dafür sorgen, daß das Kation des Grundmaterials oder Lösungsmittels den „gelösten" Tl-Ionen unter gewissen chemischen und kristallographischen Gesichtspunkten möglichst ähnlich wird. Dann tritt der Einfluß des „Lösungsmittels" so weit zurück, daß der Gewinn der großen Bandenschärfe nicht durch den Nachteil einer Bandenverschiebung aufgewogen wird. In dieser Betrachtungsweise gewinnen die Absorptionsstreifen der Kristallphosphore eine Bedeutung, die erheblich über ihren bisherigen Rahmen hinausgeht. Sie versprechen für die Energiestufen fester Körper allgemein, nicht nur für die der Halogenide von Tl und Pb, bei Wahl passender „Lösungsmittel" eine ähnliche experimentelle Vereinfachung wie die Anwendung geringer Dichten bei der optischen Untersuchung von Gasen und Dämpfen. Hiermit dürfte zur Genüge angedeutet sein, in welcher Richtung die Untersuchungen fortgeführt werden. Wir hoffen auf diesem Wege auch bald Klarheit darüber zu gewinnen, welche Bedeutung den Energiestufen im einzelnen zukommt.

## Zusammenfassung.

1. Es werden die ultravioletten Absorptionsspektren folgender Kristalle untersucht: Tl Cl, Tl Br, Tl J, $PbCl_2$ und $PbJ_2$. Man findet die Spektra in den Fig. 3 bis 7. Die ersten ultravioletten Dispersionsfrequenzen sind deutlich erkennbar.

2. Die erforderlichen Kristallschichten von einigen m$\mu$ Dicke werden unter Druck zwischen amorphen Quarzplatten hergestellt.

3. Ein Vergleich der an den reinen Substanzen gemessenen Energiestufen mit den Absorptionsbanden solcher Phosphore, die die Substanzen in feiner Verteilung enthalten, stimmt für die ersten Banden weitgehend überein (Tab. 2).

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft haben wir sehr für wertvolle Hilfe zu danken.

Göttingen, Erstes Phys. Institut der Universität, Januar 1928.

# Studien zur Kenntnis der Natur der Photolumineszenz von Uranylsalzen.

Von **S. J. Wawilow** und **W. L. Lewschin** in Moskau.

Mit 21 Abbildungen. (Eingegangen am 27. Februar 1928.)

**Das Leuchten von Uranylsalzkristallen, Urangläsern und flüssigen Lösungen klingt nach dem Gesetz $J = J_0 e^{-\frac{t}{\tau}}$ ab. Nur bei Erregung durch kurzwelliges Ultraviolett erscheint in einigen Substanzen noch ein zweiter Abklingungsprozeß von kurzer Dauer. In allen untersuchten Fällen ist keine Fluoreszenz und nur Phosphoreszenz vorhanden. Die Abklingungsdauer von Lösungen ist durch Temperatur und Konzentration in weiten Grenzen bedingt. Dabei wird das exponentielle Gesetz immer befolgt, und die anfängliche Intensität $J_0$ bleibt unverändert. Demzufolge sowie auch nach den direkten Messungen ist $\tau$ der Lichtsumme proportional. Die Temperatur spielt nur eine Nebenrolle, die Abklingung und Auslöschung sind in der Hauptsache durch die Zähigkeit der Lösung bestimmt. Das Leuchten bleibt unpolarisiert bei allen Bedingungen der Versuche. Diese und andere Versuche führen zu der Annahme, daß die Photolumineszenz der Uranylsalze den strahlenden Übergängen von den metastabilen Zuständen der angeregten Moleküle entspricht. Dabei finden einige Erscheinungen der Auslöschung des Leuchtens eine quantitative Erklärung.**

Die unten beschriebenen Versuche bilden einen Beitrag zur Kenntnis der Natur des Leuchtens von Uranylsalzen. Einige Folgerungen, die durch erzielte Ergebnisse wahrscheinlich werden, sind am Schlusse der Abhandlung diskutiert.

§ 1. Das Abklingungsgesetz der festen Uranylsalze nach früheren Untersuchungen. Ein reiches neues Material über die zu behandelnde Frage ist in einer amerikanischen Monographie* gesammelt. Die Verfasser hatten für manche Uranylsubstanzen die Abklingung phosphoroskopisch bestimmt. In dem Buche fehlen die Zahlenangaben, und die Ergebnisse sind durchweg graphisch dargestellt, indem meistenteils, im Anschluß an die früheren theoretischen Überlegungen der Verfasser, als Ordinaten die Werte $J^{-\frac{1}{2}}$ aufgetragen sind ($J$ = Intensität des Leuchtens zu gegebener Zeit). Die auf diese Weise erhaltenen Punkte sind willkürlich genug durch gebrochene Gerade verbunden. Ein Beispiel dafür ist in der Fig. 1 reproduziert, wo das Abklingen von Uranylrubidiumnitrat bei vier verschiedenen anregenden Intensitäten dargestellt ist. Die amerikanischen Autoren sind geneigt, den geradlinigen „Teilprozessen“ eine physikalische Bedeutung zuzuschreiben; so meinen sie, daß die in

* E. L. Nichols and H. L. Howes in collaboration with E. Merritt, D. T. Wilber and F. G. Wick, Fluorescence of the uranyl salts. Washington 1919.

der Fig. 1 gezogenen Linien eine Abhängigkeit der Dauer der Teilprozesse von der anregenden Intensität beweisen. Bei Berechnung der graphischen Angaben überzeugten wir uns aber, daß fast in allen Fällen die Ergebnisse befriedigend und manchmal recht gut durch das exponentielle Gesetz

$$J = J_0 e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (1)$$

ausgedrückt werden können. In der Fig. 2 sind die Angaben der Fig. 1 so dargestellt, daß als Ordinaten die $\log J$ gewählt wurden. Es ist ersichtlich, daß das Abklingen exponentiell vor sich geht und $\tau$ natürlicherweise bei allen erregenden Intensitäten denselben Wert hat; die angebliche Abhängigkeit des Abklingens von der Intensität verschwand von selbst. Ebenso wurde fast das ganze in dem genannten Buche angeführte Material neu berechnet. In der Tabelle 1 sind die gefundenen $\tau$ zusammengestellt.

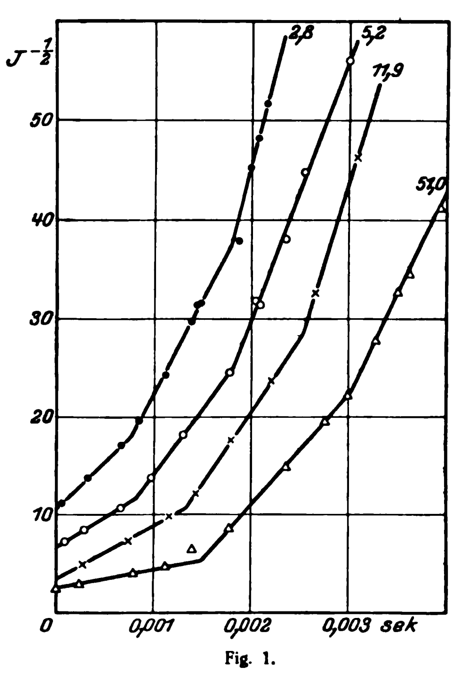


Fig. 1.

Tabelle 1.

| Substanz | $\tau \cdot 10^4$ | Seite der Monographie |
|---|---|---|
| Uranglas . . . . . . . . | 4,45 | 47 |
| Uranylammoniumsulfat . . | 4,3 | 47 |
| Uranylnitrat . . . . . . | 5,6 | 43 |
| Uranylsulfat . . . . . . | 2,55 * | 43 |
| Uranylrubidiumnitrat . . . | 6,7 | 51 |
| Uranylrubidiumchlorid . . | 4,2 | 43 |
| Uranylkaliumsulfat . . . . | 4,15 | 47 |

Nur im Falle der Kathodolumineszenz ist nach den Ergebnissen der genannten Autoren das Gesetz (1) sicher ungültig (vgl. § 6 dieser Abhandlung).

* Auf der S. 47 der Monographie ist eine zweite Kurve für Uranylsulfat mitgeteilt, die aber einem ganz anderen Werte von $\tau$, $4{,}4 \cdot 10^{-5}$ sec, entspricht. Die Ursache dieser Unstimmigkeit ist uns unbekannt.

Auf Grund dieser Analyse der Beobachtungen der amerikanischen Forscher schließen wir also, daß das Abklingen der Photolumineszenz aller untersuchten festen Uranylsalze im Intervall (meistenteils) von etwa $3 \cdot 10^{-4}$ bis $4 \cdot 10^{-3}$ sec dem Gesetz (1) folgt. Das steht im Einklang mit ursprünglichen, natürlich weniger genauen, Messungen von E. Becquerel.

§ 2. Die ersten Stadien des Abklingens von festen Uranylsalzen. In einer früheren Arbeit* fanden wir, daß das Leuchten der

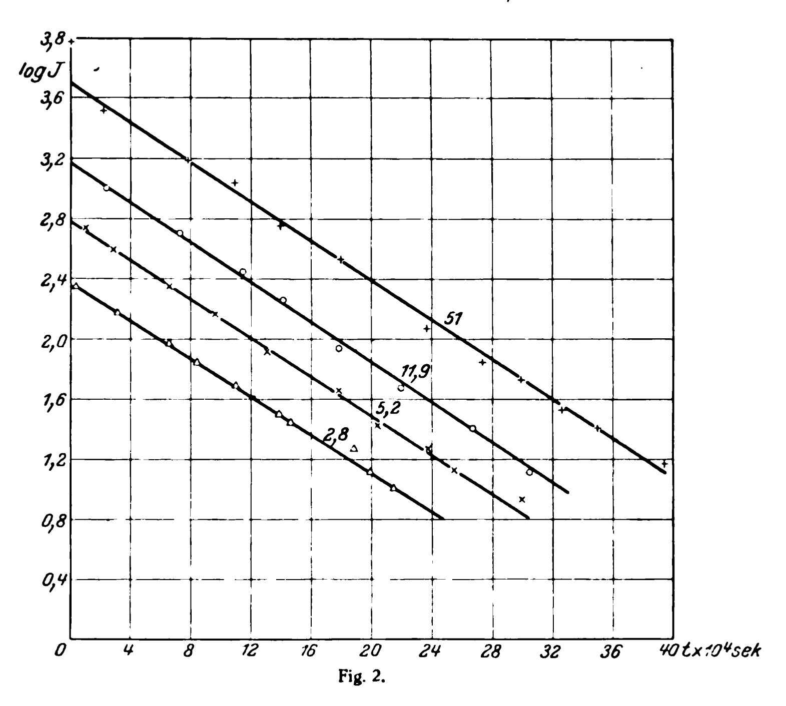



Fig. 2.

festen Farbstofflösungen einer Überlagerung zweier verschiedener Prozesse entspricht, einer Fluoreszenz und einer Phosphoreszenz, zwischen welchen kein stetiger Übergang stattfindet. In flüssigen Lösungen ist nur Fluoreszenz vorhanden. Diese Tatsache wurde von Gaviola und Pringsheim** nach einer anderen Methode bestätigt. Im Falle des Uranglases fanden wir aber nur Phosphoreszenz allein, was ganz deutlich durch eine dunkle Stelle (eine Verspätung gegen die Marke des zerstreuten Lichtes oder der Fluoreszenz) am Kopfe des auseinandergezogenen

* S. J. Wawilow und W. L. Lewschin, ZS. f. Phys. **35**, 920, 1926.

** E. Gaviola und P. Pringsheim, ebenda **43**, 384, 1927.

Bildes des Leuchtens bei Beobachtung im Phosphoroskop mit rotierendem Spiegel zum Vorschein kam*. Bei ähnlichen Beobachtungen mit einem Uranylnitratkristall konnten wir damals, wegen der starken Zerstreuung des Lichtes im Kristall, nicht entscheiden, ob diesenfalls auch keine Fluoreszenz vorhanden war. Nach einem Resultat von Gaviola und Pringsheim, das jedoch mit allem Vorbehalt wiedergegeben war, konnte man im Kristall die Existenz einer Fluoreszenz von der Dauer $5 \cdot 10^{-9}$ sec erwarten. Zur Aufklärung der Verhältnisse in den ersten Stadien des Abklingens der Uranylsalze wurden jedenfalls neue, insbesondere photometrische Beobachtungen nötig.

Neue Versuche wurden mit unserem Phosphoroskop mit rotierendem Spiegel angestellt, der in der zitierten Arbeit schon beschrieben ist. In diesem Instrument wird das Licht der untersuchten Substanz, das praktisch momentan durch Funken angeregt wird, vermittelst eines rotierenden Spiegels auf mattiertem Glas im Abstand von 139 cm auseinandergezogen. In der vorliegenden Arbeit wurden einige Verbesserungen eingeführt. Für die Rotation des Spiegels und die Auslösung des Funkens war diesmal ein Synchronmotor aufgestellt; infolgedessen wurden die Änderungen der Funkenlänge an der rotierenden Elektrode etwas herabgesetzt. Trotzdem wurden durch diese Variationen (die hauptsächlich durch zufällige Ionisationsverhältnisse bedingt sind) sehr schädliche Schwankungen des Phosphoreszenzbildes auf dem mattierten Glas hervorgerufen. Die Amplitude dieser Schwankungen erreichte in verschiedenen Versuchen 1 bis 3 cm. Im Abstande 139 cm vom Spiegel und bei 25 Umdrehungen in der Sekunde entspricht 1 cm des Bildes $2{,}3 \cdot 10^{-5}$ sec. Bei qualitativen Beobachtungen konnten wir den Zustand am Kopfe des Bildes mit einer Genauigkeit von etwa 1 mm, d. h. $2{,}3 \cdot 10^{-6}$ sec, ablesen. Im Falle der photometrischen Messungen aber sind die sicheren Beobachtungen wegen der Schwankungen des Bildes nur im Abstande von 1 bis 3 cm vom Anfang möglich, also von 2 bis $6 \cdot 10^{-5}$ sec nach der Erregung.

Der Strahlengang der Photolumineszenz wurde in der neuen Anordnung vereinfacht und verkürzt, indem die beiden totalreflektierenden Prismen weggelassen wurden und das Licht direkt auf die abbildende Linse fiel. Zur Erregung wurden Quarzlinsen benutzt. Durch diese Abänderungen gelang es die Intensität des Bildes wesentlich zu steigern.

---

* Eine einfache Interpretation dieser Verspätung wurde uns von Herrn E. Gaviola mitgeteilt. Vgl. darüber S. J. Wawilow und W. L. Lewschin, ZS. f. Phys. 4, 539, 1927.



Für die photometrischen Messungen der Abklingung erwies sich folgendes Verfahren als vorteilhaft. Durch die eine Hälfte des Spaltes des Phosphoroskops fiel das Licht der untersuchten Photolumineszenz, durch die andere das Licht einer Glühlampe mit eingeschobenem grünen Lichtfilter. Bei Rotation des Spiegels wird das reflektierte Licht der Lampe gleichmäßig auseinandergezogen, und nebenbei erscheint das abklingende Bild der Phosphoreszenz (Fig. 3). Die Helligkeit der Lampe läßt sich durch einen Wechselwiderstand in weiten Grenzen variieren. Die Abhängigkeit der Helligkeit des durch ein grünes Lichtfilter durchgelassenen Lichtes der Lampe von der angelegten Spannung wurde sorgfältig photometrisch bestimmt. Das eigentliche Photometer bestand, wie aus der Fig. 3 ersichtlich ist, aus einem kleinen mattierten Glas in einem Rahmen, der auf einer geteilten verschiebbaren vertikalen Stange befestigt war. Durch Einstellen der Stange auf eine bestimmte Höhe konnte man die Photometrierung an beliebiger Stelle des Phosphoreszenzbildes durch Gleichsetzen der Helligkeit der beiden Hälften des Sehfeldes ausführen. Die Messung des ganzen Abklingungsbildes dauerte 20 bis 30 Minuten, dabei wurde immer die Konstanz des Transformatorstromes kontrolliert. Ein wesentlicher Vorzug der beschriebenen photometrischen Anordnung besteht darin, daß die beiden zu vergleichenden Strahlenbündel immer unter demselben Winkel auf mattiertes Glas fallen und demzufolge parallaktische Fehler ausgeschlossen sind.

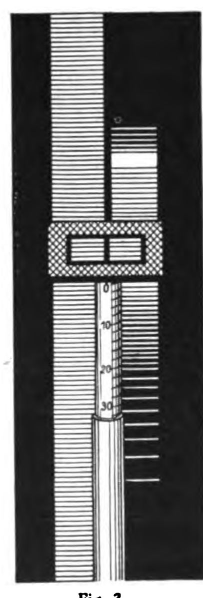


Fig. 3.

Ergebnisse. Durch Anwendung passender Lichtfilter konnten wir einwandfrei beweisen, daß in Kristallen der Uranylsalze keine merkliche Fluoreszenz vorhanden ist, d. h. kein Leuchtvorgang von der Dauer $< 2 \cdot 10^{-6}$ sec, der der Phosphoreszenz beigemischt werden konnte. Bei Erregung mit vollem Funkenlicht, ohne Lichtfilter, erscheint der Kopf des auseinandergezogenen Bildes im Phosphoroskop vielmal heller als die anliegenden Teile wegen der Zerstreuung des sichtbaren Lichtes in den Kristallen (Fig. 4a). Bei Verwendung eines Blauuviolglases oder noch besser eines Schwarzglases, das nur für Ultraviolett von etwa 300 bis 400 m$\mu$ durchlässig ist, verschwindet der helle Kopf vollkommen (Fig. 4b), die Intensität an dieser Stelle wird praktisch dieselbe wie in den an-

liegenden Stellen des Bildes; beim Vorhandensein einer Fluoreszenzmarke (die in der Fig. 4 auf der linken Seite angedeutet ist) ist auch die oben erwähnte Verspätung erkennbar. Solche Versuche wurden mit Uranyl nitrat, Uranylsulfat und anderen Kristallen mit demselben Resultat angestellt. Es gibt also in Uranylkristallen ebenso wie in den Urangläsern keine Fluoreszenz, deren Lichtsumme mehr als 2 bis 3% derjenigen der Phosphoreszenz betragen kann.

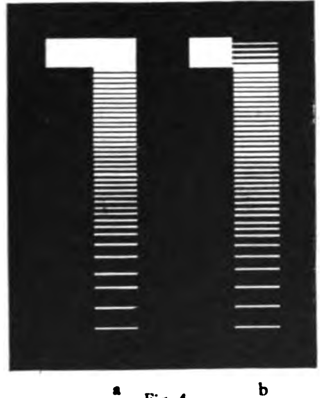



Fig 4.

Wir gehen jetzt zu den Ergebnissen der photometrischen Messungen des Abklingens in den ersten Stadien über. Im Einklang mit der Analyse in § 1 fanden wir bei allen von uns untersuchten Substanzen, daß von etwa $1 . 10^{-4}$ sec an die Abklingung dem Gesetz (1) folgt. In der Tabelle 2 sind die ermittelten $\tau$ zusammengestellt. In der vierten Spalte sind zum Vergleich die entsprechenden Werte aus der Tabelle 1 wieder angeführt. Nur im Falle der Urangläser sind $\tau$ und $\tau'$ sehr verschieden, was man wahrscheinlich der verschiedenen Zusammensetzung und Konzentration der Gläser zuschreiben muß. In der Fig. 5 sind die $\log J$ als Funktion der Abklingungszeit für verschiedene Salze aufgetragen (I Uranylnitrat, II Uranylsulfat, III Uranylacetat, IV Uranylammoniumcarbonat), woraus die Genauigkeit ersichtlich ist, mit der die angegebenen $\tau$ bestimmt sind.

Tabelle 2.

| Substanz | Zahl der Messungen | $\tau . 10^4$ | $\tau' . 10^4$ |
|---|---|---|---|
| Uranylnitrat . . . . . . . | 3 | 5,4 | 5,6 |
| Uranylsulfat . . . . . . . | 9 | 2,6 | 2,55 |
| Uranylacetat . . . . . . . | 1 | 1,8 | — |
| Uranylammoniumcarbonat, $UO_2CO_3 2[(NH_4)_2CO_3]$ . | 1 | 0,3 | — |
| Uranglas 1 . . . . . . . . | 5 | 3,2 | 4,45 |
| Uranglas 2 . . . . . . . . | 2 | 2,8 | |

Die Dauerzeiten $\tau$ in der Tabelle wurden bei Anregung mit vollem Licht des Zinkfunkens mit reichem Ultraviolett erhalten, das sich wenigstens bis 200 m$\mu$ erstreckte. Es wurden aber auch Versuche mit homogenerem Licht, bei Erregung durch Glas, versilberte Quarzplatte, durch Schwarzglas usw. angestellt. In allen Fällen (wenn man einige, wenig

sichere Versuche ausschließt) blieb der gemessene Unterschied von $\tau$ innerhalb der Fehlergrenzen der Versuche.

Bei Anregung des Uranylsulfats und des Uranglases 1 mit vollem Funkenlicht ist das Gesetz (1) nur etwa von $1{,}2 \cdot 10^{-4}$ sec an erfüllt, in den ersten Stadien des Abklingens sind aber bedeutende systematische Abweichungen vorhanden, wie aus der Fig. 5 (für Uranylsulfat ○) ersichtlich ist. In Gegenwart eines blauen Lichtfilters verschwanden diese Abweichungen aber vollkommen (Kreuzchen in der Fig. 5). Die nächstliegende Erklärung hierfür ist in den erwähnten Schwankungen des Phosphoreszenzbildes zu suchen: in der Anwesenheit des zerstreuten Lichtes am Kopfe des Bildes können diese Schwankungen eine vergrößerte Intensität in den ersten

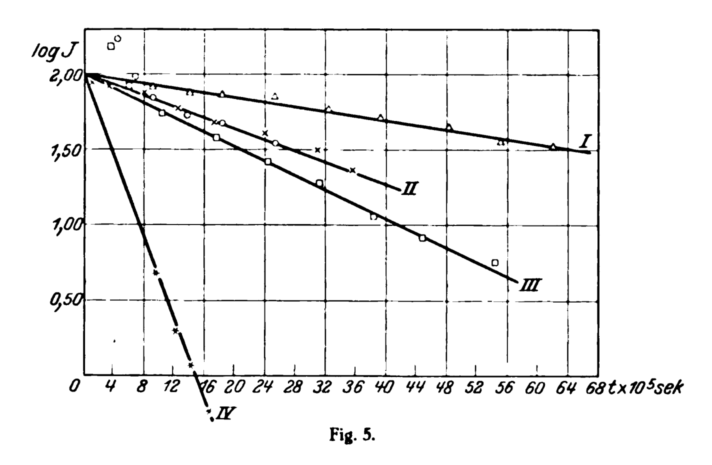



Fig. 5.

Stadien der Abklingung vortäuschen. Es zeigte sich aber, daß große Abweichungen schon in solchen Gebieten vorhanden sind, wo der Einfluß der Schwankungen jedenfalls zu vernachlässigen ist. Außerdem wurden diese Abweichungen beim Einschieben eines Glases kleiner, obwohl die Intensität des zerstreuten Lichtes dabei relativ sehr vergrößert wurde. Es blieb nun zu vermuten, daß im Uranylsulfat noch eine zweite Art der Lumineszenz mit wesentlich kurzer Dauer durch das ferne Ultraviolett mitangeregt wird. Um den Vorgang unter etwas einfacheren Bedingungen zu verfolgen, befreiten wir das erregende Licht einigermaßen vom sichtbaren Lichte und langwelligen Ultraviolett durch Ausnutzung der Chromasie der Quarzlinse. Im Brennpunkte des fernen Ultravioletts wurde eine Blende aufgestellt, die dieses Licht relativ besser durchließ. Die Kurve I ($\log J$) in der Fig. 6 entspricht der Abklingung von Uranylsulfat unter diesen Bedingungen; die Abweichungen von der Geraden,

die der Dauer des Prozesses von $\tau = 2{,}6 \,.\, 10^{-4}$ sec entsprechen müssen, sind besonders groß geworden. Um den Einfluß des Anteils des Sichtbaren und des langwelligen Ultravioletts zu berücksichtigen, wurde die Öffnung der Blende mit einem Glas bedeckt, das nur für diese Strahlen durchlässig ist. Die entsprechenden $\log J$ sind in der Fig. 6 (II) dargestellt. Die normale Geradlinigkeit ist diesmal auf einer großen Strecke erhalten, die Abweichungen am Anfang des Abklingens erklären sich zwanglos durch Schwankungen des Bildes des zerstreuten Lichtes, das diesmal relativ besonders intensiv sein muß. Die Differenzen der Ordinaten der Abklingungskurven bei Erregung durch eine Blende ohne Glas und mit Glas ergeben die Abklingung bei Erregung mit kurzwelligem Ultraviolett allein. In der Fig. 7 sind die Logarithmen der auf diese Weise ermittelten Kurve durch die Kurve I verbunden. Die punktierte Gerade entspricht der Abklingung mit $\tau = 2{,}6 \,.\, 10^{-4}$ sec. Durch Subtraktion der Ordinaten der Abklingungskurve des normalen Dauerprozesses von der der gesamten Abklingung erhält man die Abklingung eines anderen, kürzeren Vorgangs. Die entsprechende Kurve ist selbstverständlich wenig sicher. In der Fig. 7 (II) sind die $\log J$ dieser Kurve aufgetragen, woraus man für $\tau$ des neuen Prozesses $8 \,.\, 10^{-5}$ sec abliest. Mit einem anderen Präparat von Uranylsulfat (Nr. 1, vgl. § 3) wurden für das $\tau$ des kurzen Prozesses etwa $3 \,.\, 10^{-5}$ sec gefunden.

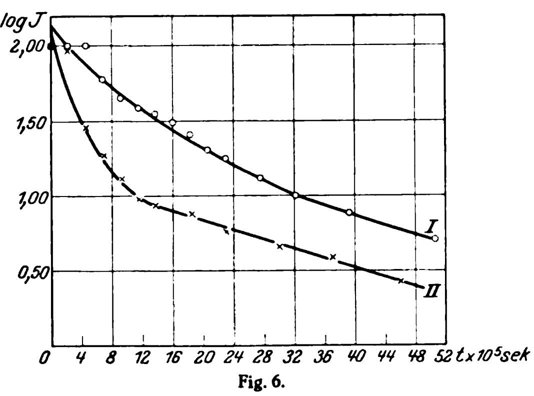


Fig. 6.

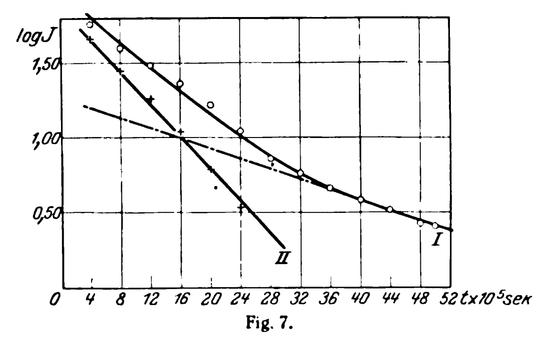


Fig. 7.

Bei der Erregung durch Schwarzglas (von 300 bis 400 mμ durchlässig) war der erste Vorgang kaum merklich; bei der Erregung durch Blauuviolglas und bei Beobachtung mit gelbem Glas verschwand der erste

Prozeß im Uranylsulfat vollkommen*, so daß im Intervall von $2 . 10^{-5}$ bis $3{,}5 . 10^{-4}$ sec die Abklingung streng dem Gesetz (1) mit $\tau = 2{,}6 . 10^{-4}$ folgt. Die Lichtsumme des kurzen Prozesses betrug annähernd 40 Proz. bei Anregung durch die Blende.

Der kurze Prozeß, der aber jedenfalls schwächer ausgesprochen war, wurde im Uranglas 1 gefunden. In anderen Salzen sowie auch im Uranglas 2 ist dieser Vorgang sehr schwach oder nicht vorhanden. Andererseits entspricht das ganze Leuchten von Uranyl-ammoniumcarbonat, wie aus der Tabelle 2 ersichtlich ist, einem kurzen einheitlichen Prozeß mit $\tau = 3 . 10^{-5}$ sec.

§ 3. **Die phosphoroskopische Untersuchung der Photolumineszenz der flüssigen Lösungen von Uranylsalzen.** Das Leuchten einiger Lösungen von Uranylsalzen wurde schon manchmal nach verschiedenen Richtungen untersucht.

Eine besondere Stellung nimmt dabei die Lösung von Uranylsulfat in Schwefelsäure wegen ihrer relativ großen Photolumineszenzausbeute ein. Bei unseren Versuchen spielt diese Lösung ebenfalls die Hauptrolle.

Wir hatten zwei Präparate von Uranylsulfat ($UO_2SO_4 . 3 H_2O$) zur Verfügung. Nr. 1 war aus reinem Uranylnitrat unter Einwirkung der Schwefelsäure und nachfolgender Entfernung der Salpetersäure vorbereitet. Bei Erwärmung mit Schwefelsäure zersetzte sich aber Nr. 1 unter Ausscheidung eines schwarzen Rückstandes. Dieser Rückstand verschwand beim Zufügen kleiner Mengen der Salpetersäure und blieb bei weiterer Erwärmung unverändert. Das andere Präparat Nr. 2 von Merck (natronfrei) war nach seinem Emissionsspektrum von Nr. 1 etwas verschieden und zersetzte sich bei der Erwärmung nicht so schnell. Manche Versuche wurden auch mit einer Lösung von Uranylnitrat in Schwefelsäure (nach dauernder Erwärmung) angestellt, Nr. 3. Diese Lösung 3 verändert sich nicht beim Erwärmen und zeigt eine besonders intensive Photolumineszenz. Die Emissions- und Absorptionspektren der Lösungen 1, 2 und 3 sind identisch. Es sei noch bemerkt, daß alle von uns benutzten Sorten von Schwefelsäure (spez. Gew. 1,835), selbst „Kahlbaum reinst", eine, allerdings sehr schwache Photolumineszenz zeigten, so daß bei den photometrischen Versuchen immer entsprechende Korrektionen nötig waren.

In der Fig. 8 sind die Spektra von Uranylsulfat wiedergegeben: *a* ist das Emissionsspektrum vom Kristall 2, *b* das Emissionsspektrum der sehr

* Die mit Kreuzchen bezeichneten Beobachtungen in der Fig. 5 (II) entsprechen diesem Falle.



konzentrierten Lösung 3, *c* das Absorptionsspektrum derselben. Das Absorptionsspektrum wurde am Hintergrunde des Lichtes der Glühlampe mit eingeschobenem Kobaltglas (Spektrum *d*) aufgenommen, so daß die breite Bande in *c* dem Kobaltglas gehört. Die feinen Linien in den Emissionsspektren sind die Hg-Linien der Quarzlampe, die zur Erregung diente, diese Linien wurden etwas zerstreut.

In der Tabelle 3 sind die angenähert geschätzten Bandenmaxima zusammengestellt. Mit kleinem Drucke sind die schmaleren Nebenbanden bezeichnet. Die Emissionsspektra von den Kristallen 1 und 2 unterscheiden

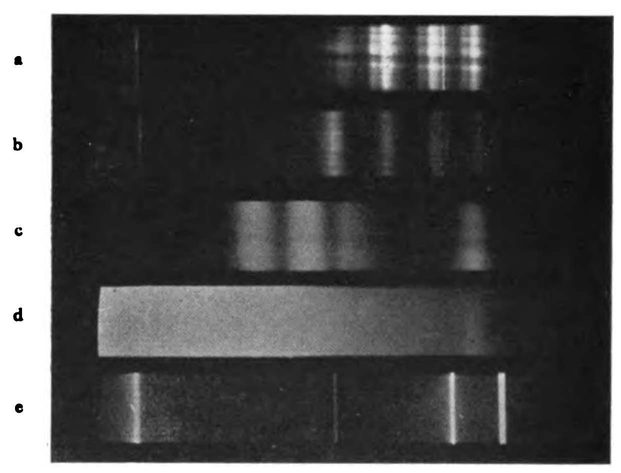



Fig. 8.

sich, wie aus der Tabelle ersichtlich ist, hinsichtlich der Lage von der vierten Bande, außerdem ist die Intensitätsverteilung in den Haupt- und Nebenbanden in beiden Spektra ganz verschieden. In der Lösung aber zeigen die beiden identische Spektra. Das Spektrum der Lösung ist

Tabelle 3.

| Nr. | Emissionsspektrum von Uranylsulfat Kristall 1 | | Emissionsspektrum von Uranylsulfat Kristall 2 | | Emissionsspektrum von Uranylsulfat Lösung 3 | | Absorptionsspektrum von Uranylsulfat Lösung 3 | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | mμ | mμ | mμ | mμ | mμ | mμ | mμ | mμ |
| I | 564 | 560 | 564 | 560 | 564 | — | — | — |
| II | 540 | 533 | 540 | 533 | 540 | — | — | — |
| III | 516 | 511 | 516 | 511 | 516 | — | — | — |
| IV | 492 | 486 | 499 | 493 | 492 | — | 492 | — |
| V | — | — | — | — | — | — | 468 | — |
| VI | — | — | — | — | — | — | 456 (Kante des kontinuierlichen Spektrums) | — |

wesentlich von dem des Kristalls verschieden; es verschwinden nämlich die Nebenbanden (was vielleicht mit dem Entweichen von Kristallwasser verknüpft ist). Das Absorptionsspektrum bildet eine Fortsetzung des Emissionsspektrums, indem die erste Bande einer „Resonanzbande“ entspricht, d. h. in Emission und Absorption vorhanden ist. Von 456 m$\mu$ an erstreckt sich weit ins Ultraviolett ein kontinuierliches Spektrum.

Es gibt in der Literatur zwei einander widersprechende Angaben über die Dauer der Leuchtvorgänge in der Uranylsulfatlösung in $H_2SO_4$. Nach phosphoroskopischen Beobachtungen von F. Perrin* ist das Dauerleuchten in diesem Falle schon im einfachen Becquerelschen Phosphoroskop merklich; $\tau = 5 \cdot 10^{-4}$ sec**. Andererseits hat nach fluorometrischen Messungen von Gaviola*** $\tau$ den Wert $1,9 \cdot 10^{-9}$ sec.

Unsere phosphoroskopischen Versuche mit den Lösungen wurden durch die nachgewiesene Tatsache (§ 2) der Abwesenheit der Fluoreszenz in fester Phase veranlaßt. Diese Tatsache forderte, die Verhältnisse in der flüssigen Phase aufzuklären. Das große Auflösungsvermögen unseres Phosphoroskops ermöglichte, die Frage von qualitativer Seite sofort zu entscheiden. Bei Beobachtung des Leuchtens der Lösung 3 erschien auf dem mattierten Glas ein intensives, auseinandergezogenes Bild mit allmählicher Abklingung; der Kopf des Bildes unterschied sich merklich nicht von den anliegenden Teilen, es war also demnach sicher, daß auch diesmal nur Phosphoreszenz vorhanden war. Schon bei den ersten Versuchen wurde festgestellt, daß die Dauer des Leuchtens bei steigender Temperatur und Konzentration abnimmt. Die Fig. 9 ist eine Photographie des Phosphoreszenzbildes. Der äußere schmale Streifen ist das zerstreute Licht, das als feste Marke dient. Der mittlere Streifen entspricht der Phosphoreszenz bei der Konzentration der Lösung 0,8 g/cm$^3$ und der dritte der Phosphoreszenz bei $c = 0,15$ g/cm$^3$. Leider wurden die Schwankungen während der Aufnahme außerordentlich groß. Man sieht aber klar, daß das Bild bei kleinerer Konzentration viel länger ist, und

* F. Perrin, C. R. **182**, 929, 1926.

** Nachdem einige unserer Ergebnisse in einer kurzen vorläufigen Mitteilung veröffentlicht wurden (Naturwissenschaften **15**, 899, 1927), hat uns Herr Perrin liebenswürdigerweise einige Einzelheiten über seine Versuche brieflich mitgeteilt. Die oben angeführte Zahl beruht auf wenig genauen Messungen und ist außerdem durch einen Rechenfehler entstellt. Nach neuen unveröffentlichten Versuchen eines Mitarbeiters von Herrn Perrin, die mit einem neuen Phosphoroskop, dessen zeitliches Auslösungsvermögen wenigstens sechsmal größer als dasjenige des früheren ist, wurde für $\tau$ im Einklang mit unseren Resultaten $1 \cdot 10^{-4}$ sec gefunden.

*** E. Gaviola, ZS. f. Phys. **42**, 862, 1927.

außerdem, daß eine (selbst übertriebene) Verspätung gegen das zerstreute Licht existiert. d. h. keine Fluoreszenz stattfindet.

Eine einwandfrei nachgewiesene Phosphoreszenz in der Flüssigkeit ist eine so seltene Erscheinung, daß bei den ersten Versuchen ein zwar wenig wahrscheinlicher Verdacht bestand, daß wir es nicht mit einer echten Lösung, sondern vielleicht mit einer Suspension der submikroskopischen Kriställchen zu tun hätten. Dagegen sprechen aber viele

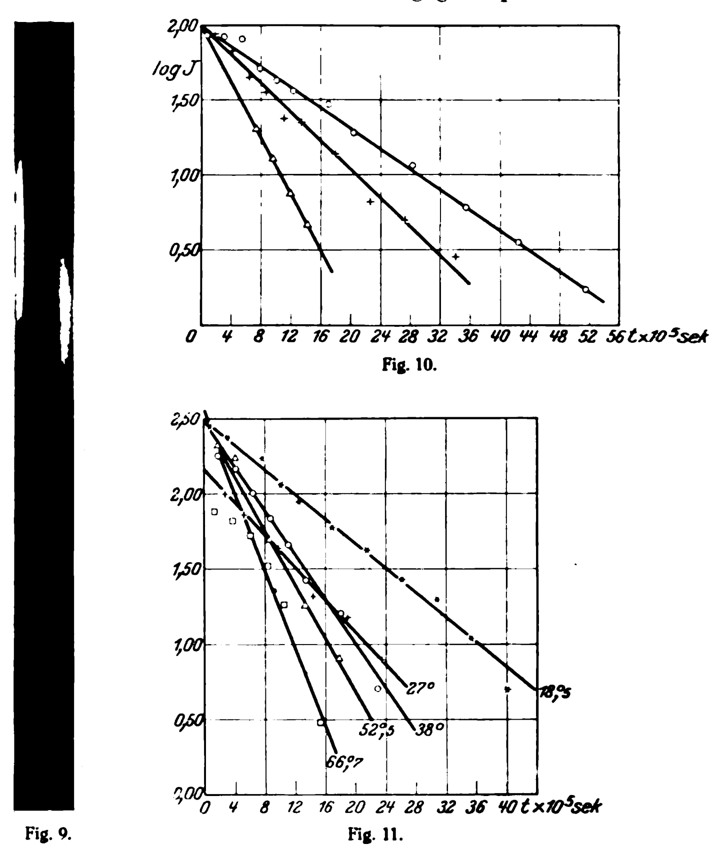



Fig. 9. Fig. 10. Fig. 11.

Tatsachen: die Abwesenheit des Tyndallichts bei Beleuchtung mit intensivem, konzentriertem roten Lichte, die Verschiedenheit der Spektra der Kristalle und der Lösungen, die auslöschende Wirkung der Konzentration usw.

In der Tabelle 4 sind die Resultate einer Reihe der phosphorometrischen Messungen bei verschiedenen großen Konzentrationen (Zimmertemperatur) aufgeführt. Die Bedeutung der zwei letzten Spalten wird

später auseinandergesetzt werden. In der Fig. 10 sind die log $J$ in Abhängigkeit von der Abklingungszeit aufgetragen. Daraus sieht man, daß das Gesetz (1) auch hier gültig ist. Bei den Versuchen mit den Lösungen 1 und 3 bei derselben Konzentration $7 . 10^{-3}$ und derselben Temperatur (18⁰) wurde für $\tau$ $1{,}23 . 10^{-4}$ bzw. $1{,}40 . 10^{-4}$ gefunden. Die Messungen mit sehr verdünnten Lösungen sind wegen der Schwäche des Leuchtens wenig zuverlässig, es läßt sich nur schließen, daß $\tau$ bei Verdünnung bedeutend zunimmt.

Tabelle 4.

| $c$ g/cm³ | $\tau . 10^4$ | $L$ | $L/\tau$ |
|---|---|---|---|
| 0,74 | 0,47 | 0,6 | 1,28 |
| 0,35 | 0,89 | 1,14 | 1,28 |
| 0,14 | 1,27 | 1,44 | 1,13 |

Der Einfluß der Temperatur auf die Dauer der Phosphoreszenz ist noch deutlicher. In der Tabelle 5 sind die Resultate zweier Meßreihen aufgeführt und in der Fig. 11 die log $J$ für eine Reihe aufgetragen.

Tabelle 5.

| $c = 7 . 10^{-2}$ g/cm³ | | | | $c = 7 . 10^{-2}$ g/cm³ | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $t_0$ | $\tau . 10^4$ | $L$ | $L/\tau$ | $t_0$ | $\tau . 10^4$ | $L$ | $L/\tau$ |
| 18,5⁰ | 1,15 | 3,9 | 3,4 | 18,5⁰ | 1,08 | 3,9 | 3,6 |
| 38 | 0,63 | 2,4 | 3,8 | 27 | 0,81 | 3,1 | 3,8 |
| 50 | 0,40 | 1,7 | 4,2 | 45 | 0,58 | 2,0 | 3,4 |
| | | | | 52 | 0,46 | 1,6 | 3,5 |
| | | | | 67 | 0,33 | 1,1 | 3,3 |

Durch photometrische Messungen am Kopfe des Phosphoreszenzbildes konnte man unter Berücksichtigung der Amplitude der Schwankungen und der Dauer der Abklingung angenähert nachweisen, daß die anfängliche Intensität $J_0$ am Kopfe des Bildes gegen Beeinflussungen durch Temperatur und Verdichtung unverändert blieb. Etwas genauer läßt sich das in folgender Weise feststellen: Wenn man die logarithmischen Geraden in der Fig. 11 auf $t = 0$ extrapoliert, so erhält man die anfänglichen Intensitäten $J_0$, wenn der Versuch bei unveränderlicher Aufstellung der Quarzküvette mit der Lösung und bei derselben erregenden Intensität ausgeführt ist. Für zwei Reihen der Versuche der Tabelle 5 erhält man so die relativen Werte von $J_0$, die in der Tabelle 6 aufgeführt sind. Mit Ausnahme einer Zahl in der zweiten Reihe (die wahrscheinlich

durch zufällige Verschiebung der Küvette verursacht wurde) ist $J_0$ innerhalb der Fehlergrenzen der Versuche konstant.

Tabelle 6.

| $t_0$ | 18,5° | 38° | 50° | 18,5° | 27° | 45° | 52° | 67° |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $J_0$ . . | 1,00 | 1,29 | 0,96 | 1,00 | 0,49 | 0,98 | 1,07 | 1,26 |

Die Konstanz von $J_0$ wurde noch folgendermaßen nachgeprüft. Da der Vorgang unter allen Bedingungen exponentiell verläuft, so wird die Lichtsumme:

$$L = \int_0^\infty J_0 e^{-\frac{t}{\tau}} = J_0 \tau. \tag{2}$$

Die Lichtsumme kann direkt photometrisch bestimmt werden (vgl. § 4)' Wenn $L$ nach photometrischen und $\tau$ nach phosphoroskopischen Messungen bekannt sind, so erhält man nach (2)

$$J_0 = \frac{L}{\tau}. \tag{3}$$

In den Tabellen 4 und 5 sind die entsprechenden $L$ und $L/\tau$ angegeben. Es ist wieder daraus ersichtlich, daß $J_0$ innerhalb der Fehlergrenzen konstant bleibt.

Es gelang uns nicht, einwandfrei das Leuchten wässeriger Lösungen von Uranylsulfat und Uranylnitrat auseinanderzuziehen. Das Leuchten bei Erregung mit Funkenlicht ist zu schwach, und die Dauer des Leuchtens ist diesmal jedenfalls $< 10^{-5}$ sec. Aber die Versuche, die in § 4 beschrieben sind, machen es höchst wahrscheinlich, daß auch diesmal nur Phosphoreszenz vorhanden ist. Die Lösungen in organischen Flüssigkeiten, in Glycerin, in Alkoholen usw. zeigen überhaupt kein merkliches Leuchten.

Einige Versuche wurden auch mit gemischten Lösungen von Schwefelsäure und Wasser angestellt. Die Ergebnisse dieser Versuche bei zwei verschiedenen Konzentrationen von Uranylsulfat sind in der Tabelle 7 enthalten. Die Bestandteile der Mischung sind dabei nach Volumen an-

Tabelle 7.

$c = 5 \cdot 10^{-3}$ g/cm³ $t = 18°$ $c = 5 \cdot 10^{-1}$ g/cm³

| Lösung | $\tau \cdot 10^4$ | Lösung | $\tau \cdot 10^4$ |
|---|---|---|---|
| 90 % Säure + 10 % $H_2O$ | 1,6 | 90 % Säure + 10 % $H_2O$ | 0,65 |
| 75 % „ + 25 % „ | 1,4 | 50 % „ + 50 % „ | 0,20 |
| 50 % „ + 50 % „ | 1.1 | | |
| 25 % „ + 75 % „ | 0,25 | | |

gegeben. Die Versuche fielen nicht so zuverlässig aus, daß man daraus mit Sicherheit auf reines Wasser extrapolieren kann. Man sieht aber, daß jedenfalls für Wasser $\tau < 10^{-5}$ sec ist. Das Gesetz (1) ist auch diesmal gültig; die anfängliche Intensität kann dabei im Prinzip in weiten Grenzen variieren, doch sind darüber keine Messungen angestellt.

§ 4. Die Auslöschung der Photolumineszenz flüssiger Uranylsalzlösungen durch Erwärmung und Konzentration. Nachdem die Proportionalität der Lichtsumme $L$ und $\tau$ in derselben Lösung nachgewiesen war, konnte man den Einfluß der Temperatur und der Konzentration in zweifacher Weise weiter untersuchen, durch Messung von $\tau$ oder der Lichtsumme, also mit Phosphoroskop oder Photometer. Die zweite Methode ist einfacher und genauer. Die endgültigen Beobachtungen der Einwirkung der Temperatur und der Konzentration wurden demzufolge photometrisch ausgeführt. Zur Messung der relativen Lichtsumme oder Ausbeute diente ein lichtstarkes, nach dem Prinzip von Gehlhoff und Fabry gebautes Polarisationsphotometer. Bei den Temperaturversuchen ist es meistenteils belanglos, ob das erregende Licht im Lösungsgefäß vollständig oder nur teilweise absorbiert ist, da die Absorption in dem verwendeten Temperaturbereiche keine merkliche Veränderungen erleiden kann. Bei den Konzentrationsversuchen ist es aber vorteilhaft, mit vollständiger Absorption zu arbeiten, wenn das ganze erregende Licht in dünner Schicht (0,1 bis 0,5 mm) bei allen zu untersuchenden Konzentrationen vollständig absorbiert ist. Im Falle der Erregung mit der Linie 310 m$\mu$ der Hg-Lampe (durch Monochromator) wurde das Licht schon bei der Konzentration $c = 2 \,.\, 10^{-3}$ g/cm³ praktisch vollständig absorbiert. Aber bei solcher Erregung ist die Phosphoreszenz zu schwach, und es ist immer die Lumineszenz der Quarzküvette merklich zugemischt. Meistenteils geschah die Erregung mit Hilfe der Quarzlampe oder Kinolampe mit eingeschobenem Blauuviolglas oder Schwarzglas. Unter diesen Bedingungen fängt eine vollständige Absorption erst bei etwa $2 \,.\, 10^{-2}$ g/cm³ an. Mit sehr verdünnten Lösungen ($10^{-4}$ bis $10^{-3}$ g/cm³) war die umgekehrte Methode der verschwindend kleinen Absorption anwendbar. Wenn die Absorption so klein ist, daß längs des Strahlenganges im Gefäße ($S = 10$ mm) die Intensität des erregenden Lichtes praktisch im untersuchten Konzentrationsintervall unveränderlich ist, so gibt die gemessene Intensität des Leuchtens, dividiert durch die Konzentration, die relative Lichtsumme. Diese Methode wurde zur Untersuchung der sehr verdünnten Lösungen von Uranylsulfat in Schwefelsäure angewendet.

In der Fig. 12 sind die Ergebnisse einer Reihe von Messungen zusammengefaßt, die gleichzeitig den Einfluß der Temperatur und der großen Konzentration zum Vorschein bringen. Als Abszissen sind die Temperaturen, als Ordinaten die relativen Lichtsummen aufgetragen; die verschiedenen Kurven entsprechen den verschiedenen Konzentrationen. von oben an den Konzentrationen 0,1, 0,22, 0,40, 0,67, 1,0 g/cm³. Alle Messungen dieser Reihe wurden zu derselben Zeit bei derselben Erregung mit vollständiger Absorption ausgeführt. Es zeigte sich aber, daß die Temperaturkurven einen viel klareren Sinn gewinnen, wenn man die Lichtsummen anstatt auf die Temperatur auf die entsprechenden Zähig-

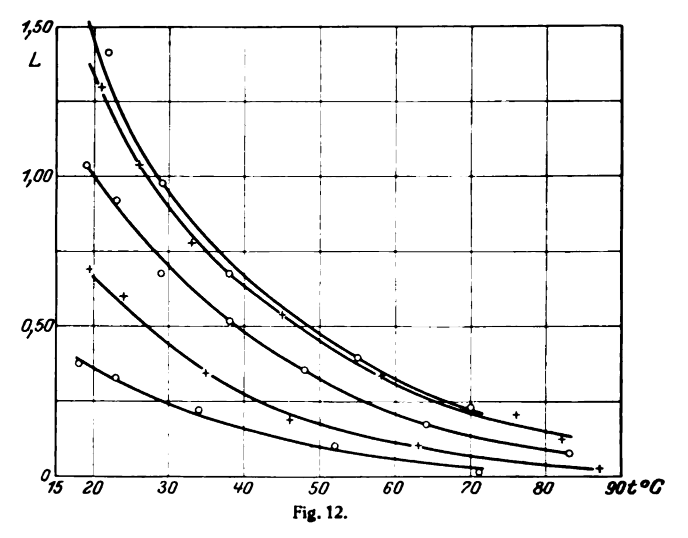



Fig. 12.

keiten bezieht. Die Zähigkeit der konzentrierten Lösungen von Uranylsulfat in Schwefelsäure wurde mit dem Ostwaldschen Viskosimeter bestimmt. Die Resultate dieser Messungen, die keinen Anspruch auf große Genauigkeit haben, sind in der Tabelle 8 zusammengestellt. Diese

Tabelle 8.

| $c = 0{,}81$ g/cm³ $d = 2{,}10$ | | $c = 0{,}54$ g/cm³ $d = 2{,}04$ | | $c = 0{,}27$ g/cm³ $d = 1{,}95$ | | $c = 0{,}112$ g/cm³ $d = 1{,}88$ | | $c = 0{,}00$ $d = 1{,}835$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $t^0$ | $\eta$ | $t^0$ | $\eta$ | $t^0$ | $\eta$ | $t^0$ | $\eta$ | $t^0$ | $\eta$ |
| 19,3 | 1,83 | 13,5 | 1,64 | 14,5 | 0,520 | 12,4 | 0,356 | 0,0 | 0,45 |
| 32,6 | 0,944 | 14,2 | 1,57 | 37,0 | 0,221 | 12,8 | 0,347 | 20 | 0,205 |
| 50,2 | 0,470 | 36,2 | 0,450 | 59,0 | 0,117 | 34,4 | 0,165 | 40 | 0,116 |
| 76,0 | 0,215 | 66,2 | 0,211 | 78,0 | 0,074 | 69,2 | 0,0865 | 60 | 0,070 |
| | | 81,0 | 0,138 | | | 82,3 | 0,0536 | 80 | 0,050 |

Tabelle ermöglicht, für jeden Punkt der Kurven der Fig. 12 die Zähigkeit graphisch zu ermitteln. Wenn man nun die Kurven der Fig. 12 in die Sprache der Zähigkeit übersetzt, so erhält man (Fig. 13) eine Schar von Geraden, die alle angenähert durch den Koordinatenanfang gehen. Es liegt also nahe, zu vermuten, daß die Temperaturauslöschung der Phosphoreszenz hauptsächlich durch die Abnahme der Zähigkeit bedingt ist (vgl. § 7). Natürlich müssen die Geraden der Fig. 12 bei weiterer Zunahme der Zähigkeit abbiegen, indem sie sich der Grenzausbeute nähern.

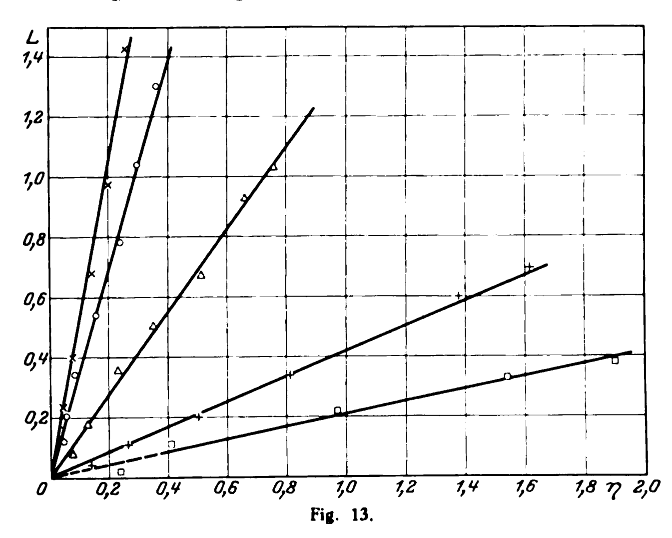



Fig. 13.

Das ist aus der Fig. 14 und der Tabelle 9 ersichtlich, die der Uranylsulfatlösung $c = 1 . 10^{-2}\,g/cm^3$ entsprechen. In der Figur sind wieder

Tabelle 9.

| $t^0$ | $-9^0$ | $-6^0$ | $-2^0$ | $+1^0$ | $4^0$ | $7^0$ | $14^0$ | $26^0$ | $35^0$ | $47^0$ | $63^0$ | $83^0$ | $103^0$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\eta$ | 0,625 | 0,580 | 0,485 | 0,425 | 0,375 | 0,330 | 0,250 | 0,170 | 0,135 | 0,095 | 0,067 | 0,050 | 0,043 |
| $J_0$ | 7,8 | 7,2 | 7,0 | 6,5 | 6,0 | 5,6 | 4,5 | 3,45 | 2,60 | 2,02 | 1,28 | 0,78 | 0,030 |

Zähigkeiten anstatt der Temperaturen aufgetragen. Mit Kreuzchen sind die Ergebnisse einer anderen Reihe der Beobachtungen bezeichnet. Beim vergrößerten Maßstabe der Fig. 14 ist es ersichtlich, daß die Kurve (oder Gerade) nicht genau durch den Koordinatenanfang geht. Wie durch zahlreiche übereinstimmende Versuche mit verschiedenen Konzentrationen festgestellt wurde, schneiden die Geraden die Zähigkeitsachse etwa bei $\eta = 0{,}035$. In Wirklichkeit verschwindet das Leuchten bei dieser Zähigkeit nicht, sondern wird sehr schwach und folgt einem anderen

In der Fig. 12 sind die Ergebnisse einer Reihe von Messungen zusammengefaßt, die gleichzeitig den Einfluß der Temperatur und der großen Konzentration zum Vorschein bringen. Als Abszissen sind die Temperaturen, als Ordinaten die relativen Lichtsummen aufgetragen; die verschiedenen Kurven entsprechen den verschiedenen Konzentrationen, von oben an den Konzentrationen 0,1, 0,22, 0,40, 0,67, 1,0 g/cm³. Alle Messungen dieser Reihe wurden zu derselben Zeit bei derselben Erregung mit vollständiger Absorption ausgeführt. Es zeigte sich aber, daß die Temperaturkurven einen viel klareren Sinn gewinnen, wenn man die Lichtsummen anstatt auf die Temperatur auf die entsprechenden Zähig-

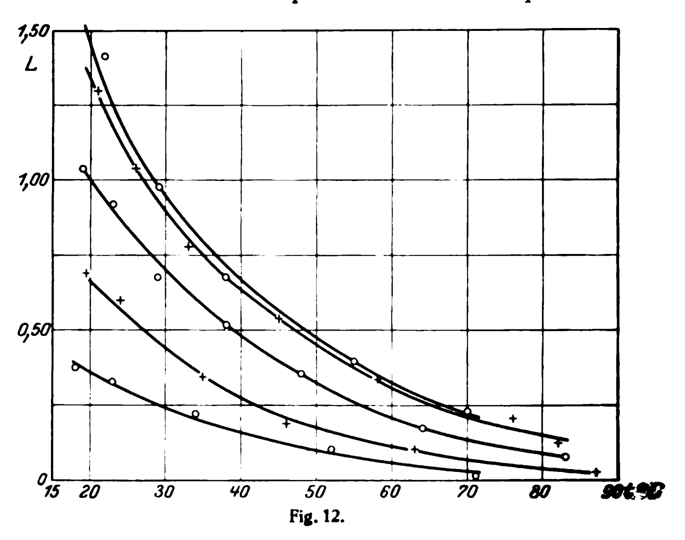


Fig. 12.

keiten bezieht. Die Zähigkeit der konzentrierten Lösungen von Uranylsulfat in Schwefelsäure wurde mit dem Ostwaldschen Viskosimeter bestimmt. Die Resultate dieser Messungen, die keinen Anspruch auf große Genauigkeit haben, sind in der Tabelle 8 zusammengestellt. Diese

Tabelle 8.

| $c = 0{,}81$ g/cm³ $d = 2{,}10$ | | $c = 0{,}54$ g/cm³ $d = 2{,}04$ | | $c = 0{,}27$ g/cm³ $d = 1{,}95$ | | $c = 0{,}112$ g/cm³ $d = 1{,}88$ | | $c = 0{,}00$ $d = 1{,}835$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $t^0$ | $\eta$ | $t^0$ | $\eta$ | $t^0$ | $\eta$ | $t^0$ | $\eta$ | $t^0$ | $\eta$ |
| 19,3 | 1,83 | 13,5 | 1,64 | 14,5 | 0,520 | 12,4 | [illegible] | [illegible] | [illegible] |
| 32,6 | 0,944 | 14,2 | 1,57 | 37,0 | 0,221 | 12,8 | [illegible] | [illegible] | [illegible] |
| 50,2 | 0,470 | 36,2 | 0,450 | 59,0 | 0,117 | 34[illegible] | [illegible] | [illegible] | [illegible] |
| 76,0 | 0,215 | 66,2 | 0,241 | 78,0 | 0,074 | [illegible] | [illegible] | [illegible] | [illegible] |
| | | 81,0 | 0,138 | | | | | | |

Tabelle ermöglicht, für jeden Punkt der Kurven der Fig. 12 die Zähigkeit graphisch zu ermitteln. Wenn man nun die Kurven der Fig. 12 in die Sprache der Zähigkeit übersetzt, so erhält man (Fig. 13) eine Schar von Geraden, die alle angenähert durch den Koordinatenanfang gehen. Es liegt also nahe, zu vermuten, daß die Temperaturauslöschung der Phosphoreszenz hauptsächlich durch die Abnahme der Zähigkeit bedingt ist (vgl. § 7). Natürlich müssen die Geraden der Fig. 12 bei weiterer Zunahme der Zähigkeit abbiegen, indem sie sich der Grenzausbeute nähern.

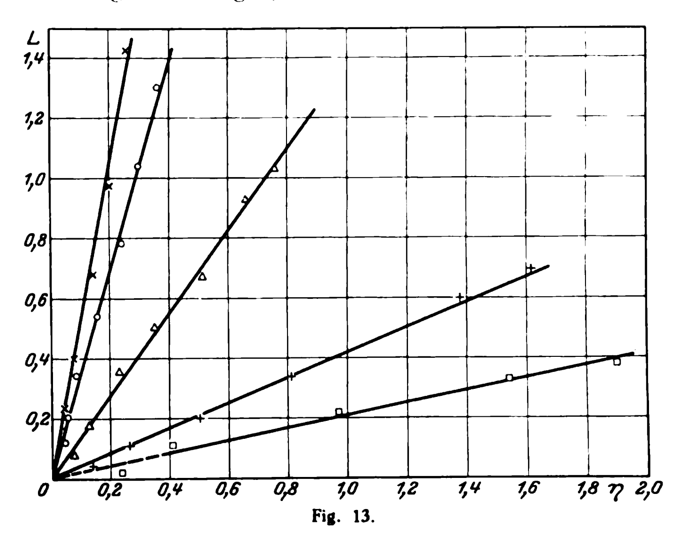


Fig. 13.

Das ist aus der Fig. 14 und der Tabelle 9 ersichtlich, die der Uranylsulfatlösung $c = 1 \cdot 10^{-2}$ g/cm³ entsprechen. In der Figur sind wieder

Tabelle 9.

| $t^0$ | $-9^0$ | $-6^0$ | $-2^0$ | $+1^0$ | $4^0$ | $7^0$ | $14^0$ | $26^0$ | $35^0$ | $47^0$ | $63^0$ | $83^0$ | $103^0$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\eta$ | 0,625 | 0,580 | 0,485 | 0,425 | 0,375 | 0,330 | 0,250 | 0,170 | 0,135 | 0,095 | 0,067 | 0,050 | 0,043 |
| $J_0$ | 7,8 | 7,2 | 7,0 | 6,5 | 6,0 | 5,6 | 4,5 | 3,45 | 2,60 | 2,02 | 1,28 | 0,78 | 0,030 |

Zähigkeiten anstatt der Temperaturen aufgetragen. [illegible] reuzchen sind die Ergebnisse einer anderen Reihe der Beobacht[illegible] ichnet. Beim vergrößerten Maßstabe der Fig. 14 ist es ersich[illegible] Kurve (oder Gerade) nicht genau durch den K[illegible]. Wie durch zahlreiche übereinst[illegible] Konzentrationen fes[illegible] tsachse etwa bei [illegible] euchten bei dieser [illegible] folgt einem anderen

In der Fig. 12 sind die Ergebnisse einer Reihe von Messungen zusammengefaßt, die gleichzeitig den Einfluß der Temperatur und der großen Konzentration zum Vorschein bringen. Als Abszissen sind die Temperaturen, als Ordinaten die relativen Lichtsummen aufgetragen; die verschiedenen Kurven entsprechen den verschiedenen Konzentrationen, von oben an den Konzentrationen 0,1, 0,22, 0,40, 0,67, 1,0 g/cm³. Alle Messungen dieser Reihe wurden zu derselben Zeit bei derselben Erregung mit vollständiger Absorption ausgeführt. Es zeigte sich aber, daß die Temperaturkurven einen viel klareren Sinn gewinnen, wenn man die Lichtsummen anstatt auf die Temperatur auf die entsprechenden Zähig-

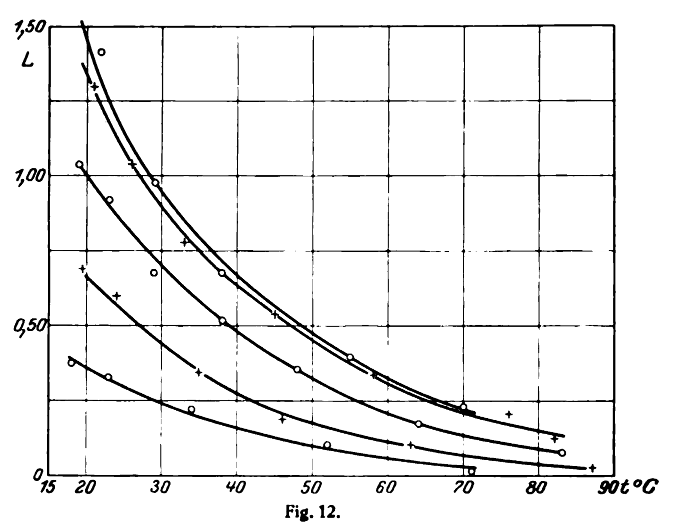


Fig. 12.

keiten bezieht. Die Zähigkeit der konzentrierten Lösungen von Uranylsulfat in Schwefelsäure wurde mit dem Ostwaldschen Viskosimeter bestimmt. Die Resultate dieser Messungen, die keinen Anspruch auf große Genauigkeit haben, sind in der Tabelle 8 zusammengestellt. Diese

Tabelle 8.

| $c = 0{,}81$ g/cm³ $d = 2{,}10$ | | $c = 0{,}54$ g/cm³ $d = 2{,}04$ | | $c = 0{,}27$ g/cm³ $d = 1{,}95$ | | $c = 0{,}112$ g/cm³ $d = 1{,}88$ | | $c = 0{,}00$ $d = 1{,}835$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $t^0$ | $\eta$ | $t^0$ | $\eta$ | $t^0$ | $\eta$ | $t^0$ | $\eta$ | $t^0$ | $\eta$ |
| 19,3 | 1,83 | 13,5 | 1,64 | 14,5 | 0,520 | 12,4 | 0,356 | 0,0 | 0,45 |
| 32,6 | 0,944 | [illegible] | 1,57 | 37,0 | 0,221 | 12,8 | 0,347 | 20 | 0,205 |
| 50,2 | 0,470 | [illegible] | 0,450 | 59,0 | 0,117 | 34,4 | 0,165 | 40 | 0,116 |
| 76,0 | [illegible] | [illegible] | 0,241 | 78,0 | 0,074 | 69,2 | 0,0865 | 60 | 0,070 |
| | | [illegible] | 0,138 | | | 82,3 | 0,0536 | 80 | 0,050 |

Tabelle ermöglicht, für jeden Punkt der Kurven der Fig. 12 die Zähigkeit graphisch zu ermitteln. Wenn man nun die Kurven der Fig. 12 in die Sprache der Zähigkeit übersetzt, so erhält man (Fig. 13) eine Schar von Geraden, die alle angenähert durch den Koordinatenanfang gehen. Es liegt also nahe, zu vermuten, daß die Temperaturauslöschung der Phosphoreszenz hauptsächlich durch die Abnahme der Zähigkeit bedingt ist (vgl. § 7). Natürlich müssen die Geraden der Fig. 12 bei weiterer Zunahme der Zähigkeit abbiegen, indem sie sich der Grenzausbeute nähern.

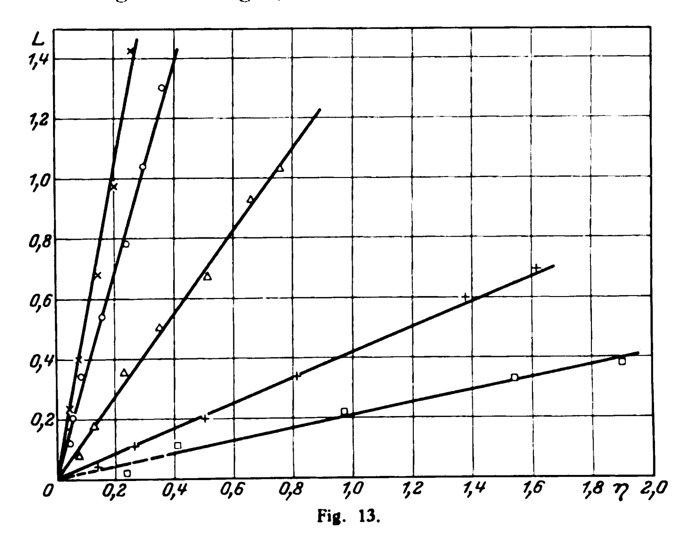



Fig. 13.

Das ist aus der Fig. 14 und der Tabelle 9 ersichtlich, die der Uranylsulfatlösung $c = 1 \cdot 10^{-2}$ g/cm³ entsprechen. In der Figur sind wieder

Tabelle 9.

| $t^0$ | $-9^0$ | $-6^0$ | $-2^0$ | $+1^0$ | $4^0$ | $7^0$ | $14^0$ | $26^0$ | $35^0$ | $47^0$ | $63^0$ | $83^0$ | $103^0$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\eta$ | 0,625 | 0,580 | 0,485 | 0,425 | 0,375 | 0,330 | 0,250 | 0,170 | 0,135 | 0,095 | 0,067 | 0,050 | 0,043 |
| $J_0$ | 7,8 | 7,2 | 7,0 | 6,5 | 6,0 | 5,6 | 4,5 | 3,45 | 2,60 | 2,02 | 1,28 | 0,78 | 0,030 |

Zähigkeiten anstatt der Temperaturen aufgetragen. Mit Kreuzchen sind die Ergebnisse einer anderen Reihe der Beobachtungen bezeichnet. Beim vergrößerten Maßstabe der Fig. 14 ist es ersichtlich, daß die Kurve (oder Gerade) nicht genau durch den Koordinatenanfang geht. Wie durch zahlreiche übereinstimmende Versuche mit verschiedenen Konzentrationen festgestellt wurde, schneiden die Geraden die Zähigkeitsachse etwa bei $\eta = 0,035$. In Wirklichkeit verschwindet das Leuchten bei dieser Zähigkeit nicht, sondern wird sehr schwach und folgt einem anderen

In der Fig. 12 sind die Ergebnisse einer Reihe von Messungen zusammengefaßt, die gleichzeitig den Einfluß der Temperatur und der großen Konzentration zum Vorschein bringen. Als Abszissen sind die Temperaturen, als Ordinaten die relativen Lichtsummen aufgetragen; die verschiedenen Kurven entsprechen den verschiedenen Konzentrationen, von oben an den Konzentrationen 0,1, 0,22, 0,40, 0,67, 1,0 g/cm³. Alle Messungen dieser Reihe wurden zu derselben Zeit bei derselben Erregung mit vollständiger Absorption ausgeführt. Es zeigte sich aber, daß die Temperaturkurven einen viel klareren Sinn gewinnen, wenn man die Lichtsummen anstatt auf die Temperatur auf die entsprechenden Zähig-

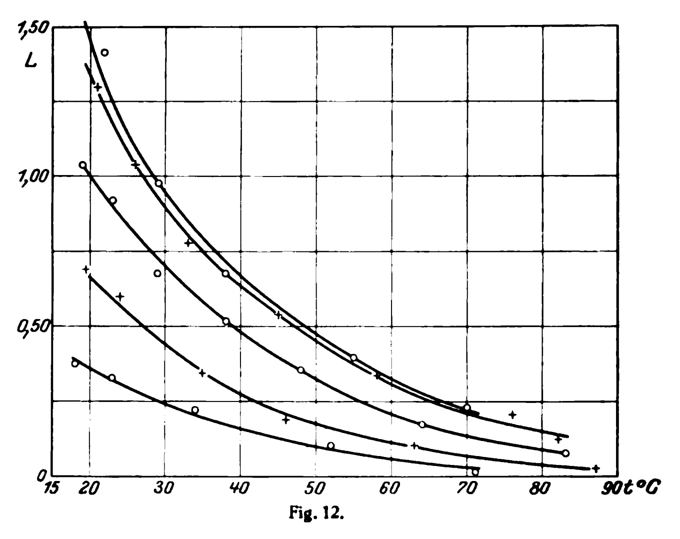



Fig. 12.

keiten bezieht. Die Zähigkeit der konzentrierten Lösungen von Uranylsulfat in Schwefelsäure wurde mit dem Ostwaldschen Viskosimeter bestimmt. Die Resultate dieser Messungen, die keinen Anspruch auf große Genauigkeit haben, sind in der Tabelle 8 zusammengestellt. Diese

Tabelle 8.

| $c = 0,81$ g/cm³ $d = 2,10$ | | $c = 0,54$ g/cm³ $d = 2,04$ | | $c = 0,27$ g/cm³ $d = 1,95$ | | $c = 0,112$ g/cm³ $d = 1,88$ | | $c = 0,00$ $d = 1,835$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $t^0$ | $\eta$ | $t^0$ | $\eta$ | $t^0$ | $\eta$ | $t^0$ | $\eta$ | $t^0$ | $\eta$ |
| 19,3 | 1,83 | 13,5 | 1,64 | 14,5 | 0,520 | 12,4 | 0,356 | 0,0 | 0,45 |
| 32,6 | 0,944 | 14,2 | 1,57 | 37,0 | 0,221 | 12,8 | 0,347 | 20 | 0,205 |
| 50,2 | 0,470 | 36,2 | 0,450 | 59,0 | 0,117 | 34,4 | 0,165 | 40 | 0,116 |
| 76,0 | 0,215 | 66,2 | 0,241 | 78,0 | 0,074 | 69,2 | 0,0865 | 60 | 0,070 |
| | | 81,0 | 0,138 | | | 82,3 | 0,0536 | 80 | 0,050 |

Tabelle ermöglicht, für jeden Punkt der Kurven der Fig. 12 die Zähigkeit graphisch zu ermitteln. Wenn man nun die Kurven der Fig. 12 in die Sprache der Zähigkeit übersetzt, so erhält man (Fig. 13) eine Schar von Geraden, die alle angenähert durch den Koordinatenanfang gehen. Es liegt also nahe, zu vermuten, daß die Temperaturauslöschung der Phosphoreszenz hauptsächlich durch die Abnahme der Zähigkeit bedingt ist (vgl. § 7). Natürlich müssen die Geraden der Fig. 12 bei weiterer Zunahme der Zähigkeit abbiegen, indem sie sich der Grenzausbeute nähern.

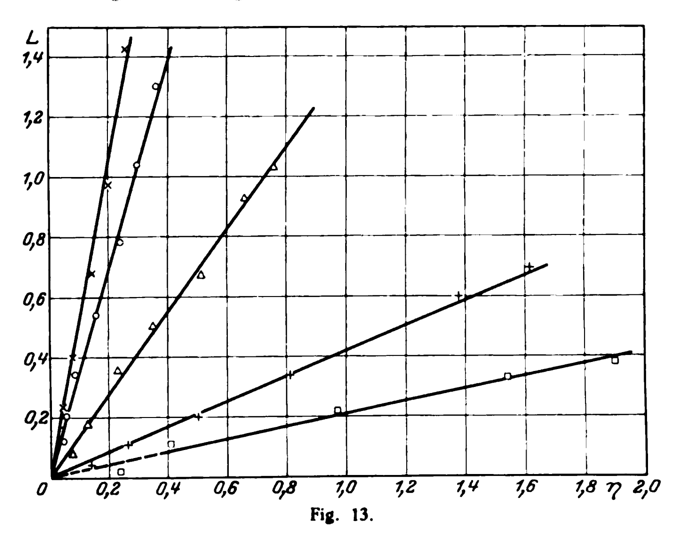



Fig. 13.

Das ist aus der Fig. 14 und der Tabelle 9 ersichtlich, die der Uranylsulfatlösung $c = 1 . 10^{-2}$ g/cm³ entsprechen. In der Figur sind wieder

Tabelle 9.

| $t^0$ | $-9^0$ | $-6^0$ | $-2^0$ | $+1^0$ | $4^0$ | $7^0$ | $14^0$ | $26^0$ | $35^0$ | $47^0$ | $63^0$ | $83^0$ | $103^0$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\eta$ | 0,625 | 0,580 | 0,485 | 0,425 | 0,375 | 0,330 | 0,250 | 0,170 | 0,135 | 0,095 | 0,067 | 0,050 | 0,043 |
| $J_0$ | 7,8 | 7,2 | 7,0 | 6,5 | 6,0 | 5,6 | 4,5 | 3,45 | 2,60 | 2,02 | 1,28 | 0,78 | 0,030 |

Zähigkeiten anstatt der Temperaturen aufgetragen. Mit Kreuzchen sind die Ergebnisse einer anderen Reihe der Beobachtungen bezeichnet. Beim vergrößerten Maßstabe der Fig. 14 ist es ersichtlich, daß die Kurve (oder Gerade) nicht genau durch den Koordinatenanfang geht. Wie durch zahlreiche übereinstimmende Versuche mit verschiedenen Konzentrationen festgestellt wurde, schneiden die Geraden die Zähigkeitsachse etwa bei $\eta = 0{,}035$. In Wirklichkeit verschwindet das Leuchten bei dieser Zähigkeit nicht, sondern wird sehr schwach und folgt einem anderen

In der Fig. 12 sind die Ergebnisse einer Reihe von Messungen zusammengefaßt, die gleichzeitig den Einfluß der Temperatur und der großen Konzentration zum Vorschein bringen. Als Abszissen sind die Temperaturen, als Ordinaten die relativen Lichtsummen aufgetragen; die verschiedenen Kurven entsprechen den verschiedenen Konzentrationen, von oben an den Konzentrationen 0,1, 0,22, 0,40, 0,67, 1,0 g/cm³. Alle Messungen dieser Reihe wurden zu derselben Zeit bei derselben Erregung mit vollständiger Absorption ausgeführt. Es zeigte sich aber, daß die Temperaturkurven einen viel klareren Sinn gewinnen, wenn man die Lichtsummen anstatt auf die Temperatur auf die entsprechenden Zähig-

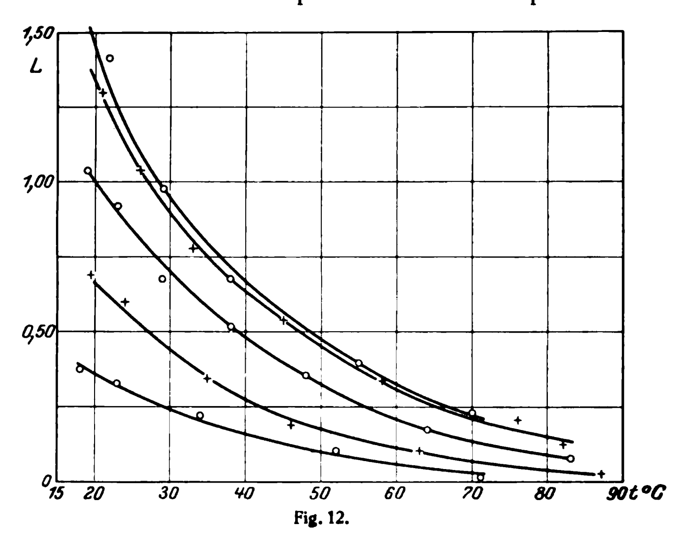


Fig. 12.

keiten bezieht. Die Zähigkeit der konzentrierten Lösungen von Uranylsulfat in Schwefelsäure wurde mit dem Ostwaldschen Viskosimeter bestimmt. Die Resultate dieser Messungen, die keinen Anspruch auf große Genauigkeit haben, sind in der Tabelle 8 zusammengestellt. Diese

Tabelle 8.

| $c = 0,81$ g/cm³ $d = 2,10$ | | $c = 0,54$ g/cm³ $d = 2,04$ | | $c = 0,27$ g/cm³ $d = 1,95$ | | $c = 0,112$ g/cm³ $d = 1,88$ | | $c = 0,00$ $d = 1,835$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $t^0$ | $\eta$ | $t^0$ | $\eta$ | $t^0$ | $\eta$ | $t^0$ | $\eta$ | $t^0$ | $\eta$ |
| 19,3 | 1,83 | 13,5 | 1,64 | 14,5 | 0,520 | 12,4 | 0,356 | 0,0 | 0,45 |
| 32,6 | 0,944 | 14,2 | 1,57 | 37,0 | 0,221 | 12,8 | 0,347 | 20 | 0,205 |
| 50,2 | 0,470 | 36,2 | 0,450 | 59,0 | 0,117 | 34,4 | 0,165 | 40 | 0,116 |
| 76,0 | 0,215 | 66,2 | 0,241 | 78,0 | 0,074 | 69,2 | 0,0865 | 60 | 0,070 |
| | | 81,0 | 0,138 | | | 82,3 | 0,0536 | 80 | 0,050 |

Tabelle ermöglicht, für jeden Punkt der Kurven der Fig. 12 die Zähigkeit graphisch zu ermitteln. Wenn man nun die Kurven der Fig. 12 in die Sprache der Zähigkeit übersetzt, so erhält man (Fig. 13) eine Schar von Geraden, die alle angenähert durch den Koordinatenanfang gehen. Es liegt also nahe, zu vermuten, daß die Temperaturauslöschung der Phosphoreszenz hauptsächlich durch die Abnahme der Zähigkeit bedingt ist (vgl. § 7). Natürlich müssen die Geraden der Fig. 12 bei weiterer Zunahme der Zähigkeit abbiegen, indem sie sich der Grenzausbeute nähern.

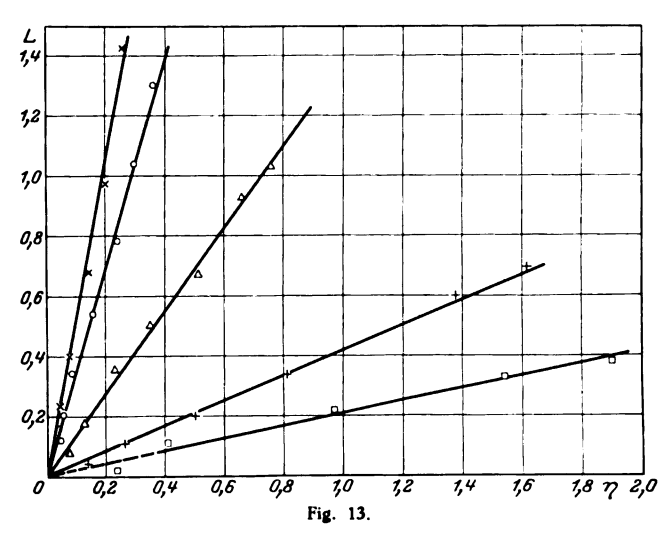



Fig. 13.

Das ist aus der Fig. 14 und der Tabelle 9 ersichtlich, die der Uranylsulfatlösung $c = 1 \cdot 10^{-2}$ g/cm³ entsprechen. In der Figur sind wieder

Tabelle 9.

| $t^0$ | $-9^0$ | $-6^0$ | $-2^0$ | $+1^0$ | $4^0$ | $7^0$ | $14^0$ | $26^0$ | $35^0$ | $47^0$ | $63^0$ | $83^0$ | $103^0$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\eta$ | 0,625 | 0,580 | 0,485 | 0,425 | 0,375 | 0,330 | 0,250 | 0,170 | 0,135 | 0,095 | 0,067 | 0,050 | 0,043 |
| $J_0$ | 7,8 | 7,2 | 7,0 | 6,5 | 6,0 | 5,6 | 4,5 | 3,45 | 2,60 | 2,02 | 1,28 | 0,78 | 0,030 |

Zähigkeiten anstatt der Temperaturen aufgetragen. Mit Kreuzchen sind die Ergebnisse einer anderen Reihe der Beobachtungen bezeichnet. Beim vergrößerten Maßstabe der Fig. 14 ist es ersichtlich, daß die Kurve (oder Gerade) nicht genau durch den Koordinatenanfang geht. Wie durch zahlreiche übereinstimmende Versuche mit verschiedenen Konzentrationen festgestellt wurde, schneiden die Geraden die Zähigkeitsachse etwa bei $\eta = 0{,}035$. In Wirklichkeit verschwindet das Leuchten bei dieser Zähigkeit nicht, sondern wird sehr schwach und folgt einem anderen

Gesetz, das aber wegen der kleinen Intensität der Messung unzugänglich ist.

Aus den Fig. 12 und 13 läßt sich der Konzentrationseffekt (bei großen Konzentrationen) bei konstanter Temperatur bzw. Zähigkeit bestimmen. Es ist offensichtlich, daß die beiden Kurven auf keine Weise zusammenfallen können. Bei konstanter Temperatur und veränderlicher Konzentration ändert sich zu derselben Zeit die Zähigkeit, die den Effekt sehr stark beeinflußt. Bei festgehaltenem $\eta$ läßt sich der vermutliche reine Konzentrationseffekt finden. In der Fig. 15 sind die beiden Kurven gezeichnet, die punktierte Isotherme entspricht der Temperatur 40°. Selbstverständlich ist die ausgezogene Kurve der Fig. 15 nur im Intervall der Zähigkeiten gültig, wo die Geradlinigkeit besteht.

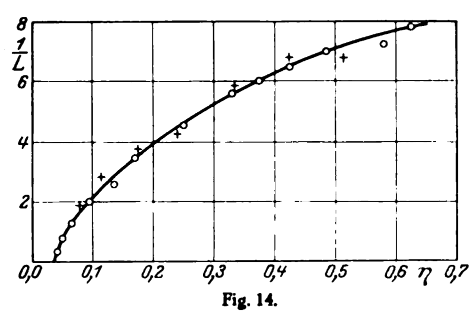


Fig. 14.

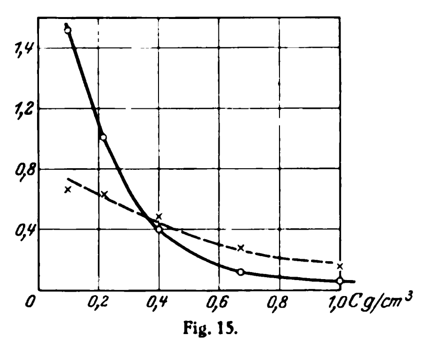


Fig. 15.

Der Einfluß der Konzentration in verdünnten Lösungen von 9 . $10^{-5}$ g/cm³ bis 1 . $10^{-3}$ g/cm³ wurde auf früher angegebene Weise bestimmt. In der Tabelle 10 sind die Resultate zweier Meßreihen bei verschiedenen Konzentrationen und (angenähert) derselben Temperatur (18°) zusammengefaßt. Die Messungen im Intervall von $10^{-2}$ bis $10^{-3}$ g/cm³ sind aus den oben angeführten Gründen wenig zuverlässig. Die Angaben für sehr verdünnte Lösungen brauchen natürlich keine Zähigkeitskorrektion, aber im Gebiete der großen Konzentrationen (von etwa $10^{-2}$ g/cm³ an) ist der Konzentrationseffekt durch Mitspielen der Zähigkeit verdunkelt.

Für die Uranylsulfatlösung in Schwefelsäure wurde die absolute Phosphoreszenzausbeute folgendermaßen angenähert geschätzt. Nach den Messungen des einen von uns* ist die absolute Fluoreszenzausbeute von Fluoreszeinlösung in Wasser bekannt; im Falle der Erregung mit der

* S. J. Wawilow, ZS. f. Phys. **22**, 266, 1924; **42**, 311, 1927.

Tabelle 10.

| $c$ | $L$ | $c$ | $L$ | $c$ | $L$ |
|---|---|---|---|---|---|
| $0{,}91 \cdot 10^{-4}$ g/cm³ | 0,81 | $0{,}77 \cdot 10^{-3}$ g/cm³ | 0,31 | $0{,}36 \cdot 10^{-1}$ g/cm³ | 0,22 |
| 1,66 | 0,73 | 1,0 | 0,25 | 0,79 | 0,21 |
| 2,3 | 0,59 | 0,93 | 0,28 | 1,47 | 0,21 |
| 3,33 | 0,47 | 1,7 | 0,26 | 2,65 | 0,19 |
| 4,7 | 0,42 | 3,0 | 0,26 | 3,65 | 0,17 |
| 5,95 | 0,40 | 5,8 | 0,25 | 7,0 | 0,10 |
| 6,95 | 0,33 | 14,0 | 0,23 | | |

Linie 435 mμ macht sie etwa 0,8 aus. Die effektive Wellenlänge (bei visueller Beobachtung) des gesamten Fluoreszenzspektrums dieser Substanz entspricht angenähert 520 mμ, die der Uranylsulfatlösung in Schwefelsäure etwa 530 mμ. Die Intensität des Leuchtens der beiden Lösungen, die das monochromatische Licht 435 mμ vollständig absorbierten, wurde photometrisch verglichen. Es ergab sich, daß Uranylsulfatlösung ($c = 1 \cdot 10^{-2}$ g/cm³, $t = 18^0$, Nr. 3) ein Drittel so stark leuchtete wie die Fluoreszeinwasserlösung. Dementsprechend beträgt die absolute Ausbeute angenähert 0,26. Diese Zahl ist natürlich mit allem Vorbehalt wiedergegeben.

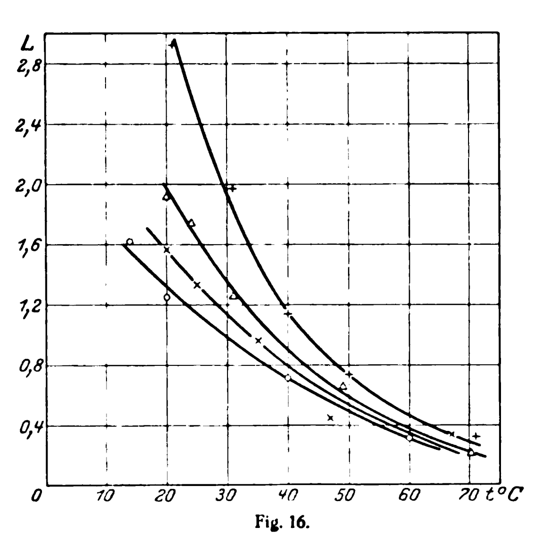


Fig. 16.

Bei Abkühlung der Uranylsulfatlösung in flüssiger Luft und nachfolgender Erwärmung sieht man, daß schon bei — 40 bis — 50° praktisch maximale Ausbeute erreicht ist, von da an fällt die Intensität allmählich ab, und bei + 5° wird sie nach groben Messungen einem Viertel der Grenzintensität gleich. Wenn man dieser Grenzintensität die Ausbeute 1 zuschreibt (was wegen der Stokesschen Verschiebung sicher nicht genau richtig sein kann), so erhält man unter Berücksichtigung der Kurve der Fig. 14 die Ausbeute bei $18^0 > 0{,}1$.

Die Eigenschaften der Uranylsulfatlösung in Wasser sind denen in der Schwefelsäure sehr ähnlich, nur die Ausbeute bei derselben Temperatur

und Konzentration ist viel kleiner. Als Beispiel der zahlreichen Versuche mit wässerigen Lösungen ist Fig. 16 angegeben, die der Fig. 12 entspricht. Die verschiedenen Kurven beziehen sich auf die Konzentrationen 0,13, 0,256, 0,571, 1,15 g/cm³ (von oben an). Die Schnittpunkte dieser Kurvenschar ergeben die Isothermen. Wie durch unabhängige Versuche bewiesen wurde, verschwindet bei der Temperatur von 50 bis 60° fast jede Abhängigkeit von der Konzentration. In der Fig. 18 sind zwei Isothermen bei 18 bzw. 53° durch punktierte Kurven dargestellt (die Maßstäbe der Lichtsummen der beiden Kurven sind willkürliche und verschiedene). In Uranylnitratlösungen in Wasser ist schon bei Zimmertemperatur keine Abhängigkeit der Lichtsumme von der Konzentration

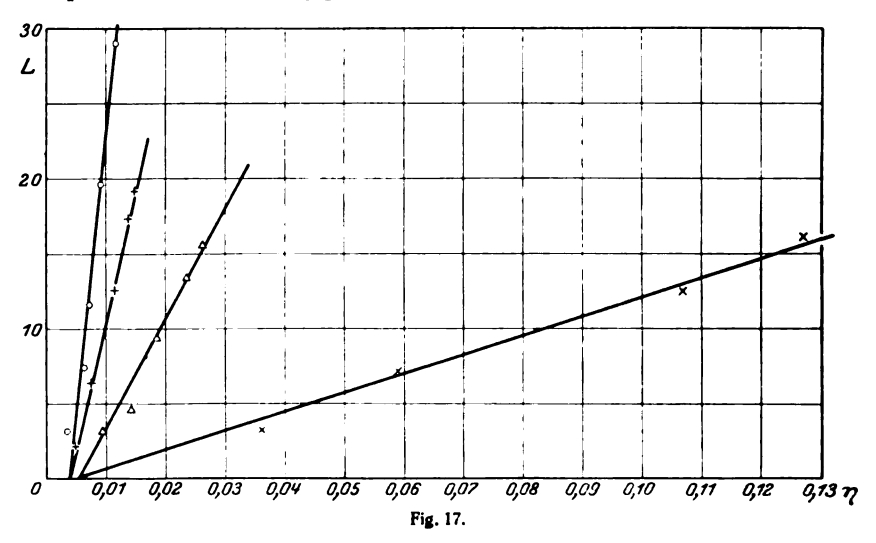



Fig. 17.

merklich. Diese Schlüsse gelten nur für hohe Konzentrationen, die Untersuchung der verdünnten Lösungen ist wegen der Schwäche des Leuchtens kaum ausführbar.

Wie im Falle der Schwefelsäurelösungen, erhalten die Angaben der Fig. 16 eine klare Bedeutung, wenn man anstatt der Temperatur die entsprechenden Zähigkeiten einführt. Das viskosimetrische Material hierfür ist nach unseren Messungen in der Tabelle 11 zusammengestellt ($d$ = die Dichte der Lösung bei 18°). Die Kurven der Fig. 16 verwandeln sich wieder in eine Schar von Geraden (Fig. 17), die alle die $\eta$-Achse beinahe in demselben Punkte ($\eta_0 = 0{,}005$) in der Nähe des Koordinatenanfangs schneiden. Mit Hilfe dieses Diagramms läßt sich ebenso wie für die Lösungen in Schwefelsäure die Kurve ermitteln

Tabelle 11.

| $c = 0{,}92$ g/cm³ $d = 1{,}62$ | | $c = 0{,}59$ g/cm³ $d = 1{,}41$ | | $c = 0{,}445$ g/cm³ $d = 1{,}30$ | | $c = 0{,}222$ g/cm³ $d = 1{,}15$ | | $c = 0{,}111$ g/cm³ $d = 1{,}08$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $t^0$ | $\eta \cdot 10^5$ | $t^0$ | $\eta \cdot 10^5$ | $t^0$ | $\eta \cdot 10^5$ | $t^0$ | $\eta \cdot 10^5$ | $t^0$ | $\eta \cdot 10^5$ |
| 20,8 | 6360 | 20,1 | 2780 | 17,8 | 2120 | 19,6 | 1348 | 21,0 | 1057 |
| 46,0 | 3270 | 46,0 | 1520 | 43,5 | 1142 | 20,7 | 1330 | 45,2 | 653 |
| 81,8 | 1742 | 79,4 | 847 | 79,0 | 655 | 46,2 | 794 | 78,0 | 409 |
| | | | | | | 84,0 | 443 | | |

(Fig. 18), die den reinen Konzentrationseffekt bei festgehaltener Zähigkeit gibt. Zum Vergleich sind in der Fig. 18 die beiden oben genannten Isothermen aufgenommen. Das Verhalten der wässerigen Lösungen der anderen Uranylsalze in Beziehung zur Temperatur ist genau dasselbe wie bei Uranylsulfat. In Fig. 19 sind die relativen Lichtsummen für verhältnismäßig verdünnte ($< 10^{-2}$ g/cm³) Lösungen verschiedener Salze in Abhängigkeit von der Zähigkeit (des Wassers) aufgetragen. Die Maßstäbe der Lichtsummen sind für jedes Salz willkürlich gewählt. Die Auslöschung von Uranylsulfat, Uranylnitrat, Uranylammoniumcarbonat folgt demselben Gesetz, indem

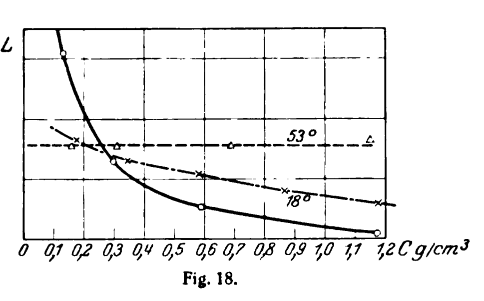



Fig. 18.

auch die Schwellenzähigkeit für alle drei denselben Wert, etwa 0,005, hat. Eine Ausnahmestellung nimmt die Uranylacetatlösung ein, die sich bei Erwärmung und Beleuchtung unter Ausscheidung eines Rückstandes bei 50 bis 70° zersetzt. Ihre anomale Kurve ist in der Fig. 19 punktiert bezeichnet.

Es sei noch betont, daß, obwohl die Schwellenwerte der Zähigkeit in Schwefelsäure und Wasser (0,035 und 0,005) sehr verschieden sind, die Geraden in beiden Lösungen beinahe dieselbe Neigung gegen die $\eta$-Achse haben, wie es in einigen vorläufigen Versuchen gefunden wurde.

Die Lösungen von Uranylnitrat in Salpetersäure leuchten bei Zimmertemperatur fast ebenso stark wie die wässerigen Lösungen, was mit dem Werte der Zähigkeit dieser Säure im Einklang steht.

Die in diesem Abschnitt beschriebenen Versuche, die das gleiche Verhalten der Lösungen in Wasser und in Schwefelsäure zeigen, machen es höchst wahrscheinlich, daß in den wässerigen Lösungen auch nur Phosphoreszenz vorhanden ist.

§ 5. Die Polarisationsversuche. Die Untersuchung der Polarisation der Photolumineszenz bildet ein wichtiges Mittel zum Begreifen der Natur des Leuchtens, wie es in manchen Arbeiten nachgewiesen wurde*. Schon früher wurde gefunden, daß das Leuchten der Uranylsalze in Gläsern und Lösungen unpolarisiert ist, oder es wurden so kleine Polarisationsgrade gefunden, die innerhalb der Fehlergrenzen liegen. Mit Hilfe des Savartschen Polariskops versuchten wir unter sehr verschiedenen Bedingungen die Polarisation der Uranylsalzlösungen aufzudecken, aber immer mit negativem Erfolg. Unser Phosphoroskop erlaubt, die Polarisation in verschiedenen Abklingungsstadien zu verfolgen, aber am Ende sowie auch am Anfang des Phosphoreszenzbildes war nichts zu bemerken. Die verdünnten, äußerst zähen Lösungen in Schwefelsäure

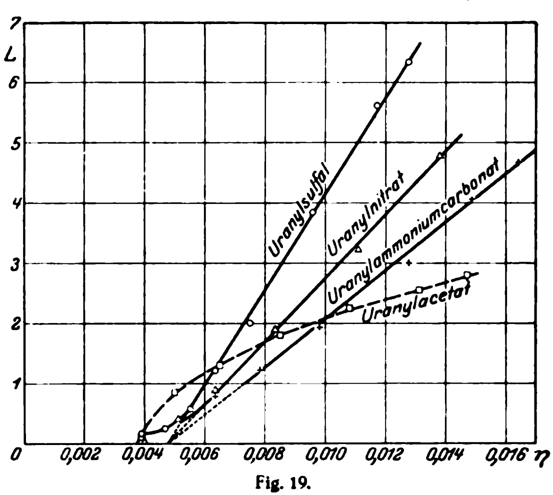



Fig. 19.

bei Abkühlung mit der flüssigen Luft, also unter den günstigsten Bedingungen, zeigten keine Spur von Polarisation bei Erregung mit blauem sowie mit ultraviolettem Licht. Wir schließen daraus, daß es kein Mittel gibt, um in isotropen Uranylsalzlösungen eine merkliche Polarisation hervorzurufen.

§ 6. Das Leuchten der Uranylsalze bei Erregung mit Röntgenstrahlen. Nach den Versuchen, die im hiesigen Institut von Herrn Trapeznikoff angestellt wurden, zeigen die Lösungen von Uranylsulfat in Schwefelsäure eine ganz merkliche Lumineszenz bei Beleuchtung mit Röntgenstrahlen. Die Untersuchung dieses Leuchtens ist im Gange.

* Eine Zusammenstellung der Literatur findet man bei P. Pringsheim, Fluoreszenz und Phosphoreszenz, 3. Aufl., Berlin, Springer, 1928.

Bei qualitativen Beobachtungen mit dem Becquerelschen Phosphoroskop zeigte sich, daß das Leuchten der Lösungen bei Erregung mit Röntgenstrahlen in diesem Phosphoroskop nicht sichtbar ist, d. h. seine Dauer ist $< 10^{-3}$ sec. Die Dauer der Phosphoreszenz von Uranglas und Uranylnitratkristall ist bei Bestrahlung mit Röntgenlicht etwa dieselbe (oder selbst kürzer) wie bei Erregung mit sichtbarem und ultraviolettem Licht. Es ist begreiflich, daß quantentheoretisch die sichtbare Phosphoreszenz bei Bestrahlung mit Röntgenstrahlen hauptsächlich durch innere Kathodolumineszenz verursacht sein muß. Die direkten Versuche mit der äußeren Kathodolumineszenz der Uranylsalze* zeigen aber, daß in solchem Falle ein Leuchten von sehr langer Dauer (einige Minuten) entsteht, dessen Abklingung nach einem komplizierten Gesetz vor sich geht. Die einfachen Versuche des Zerdrückens oder Zerschlagens der Krystalle von Uranylsalzen zeigen auch, daß die abfliegenden Splitter im dunklen Zimmer auf langer Strecke, d. h. während einiger zehntel Sekunden, leuchten. Indem man die Wirkungen der Röntgenstrahlen und der Kathodenstrahlen vergleicht, kommt man zu dem wahrscheinlichen Schlusse, daß unter den reinen Bedingungen (innere Erregung) die Kathodolumineszenz der Uranylsalze ähnlich verläuft, wenigstens der Dauer nach, wie die Photolumineszenz. Ein dauerndes Leuchten bei der äußeren Kathodolumineszenz erklärt sich wahrscheinlich durch dauernde und allmählich verschwindende mechanische, chemische oder thermische Veränderungen in der Substanz und hat mit dem eigentlichen Mechanismus des Leuchtens nichts zu tun.

§ 7. Diskussion. Die geschilderten Beobachtungen sind noch in manchen Beziehungen mangelhaft, eine weitere Untersuchung ist einer späteren Arbeit vorbehalten. Die Resultate erlauben aber schon jetzt, einige Schlüsse oder Vermutungen über die Natur des Leuchtens der Uranylsalze zu ziehen.

Die alte Einteilung der Photolumineszenzerscheinungen in flüssigen und festen Medien in die der Fluoreszenz bzw. Phosphoreszenz scheint einen wesentlich größeren Sinn zu haben, als gewöhnlich angenommen wurde. Eine experimentelle Begründung dieser Einteilung wurde in den oben erwähnten Versuchen mit dem Phosphoroskop, mit dem rotierenden Spiegel sowie auch in den Beobachtungen von Gaviola und Pringsheim erhalten, durch die der schwerwiegende Einwand der bekannten Wiedemannschen Versuche gegen die genannte Klassifikation beseitigt

* Vgl. die oben zitierte amerikanische Monographie.

wird. Es wurde andererseits auf direkte sowie indirekte Weise gefunden, daß die Dauer der Fluoreszenz von Farbstofflösungen von der Größenordnung $10^{-8}$ bis $10^{-9}$ sec ist, d. h. mit der Dauer der angeregten Zustände der Atome und Moleküle im Sichtbaren zusammenfällt. Demzufolge sowie auch aus anderen Gründen liegt es nahe, zu vermuten, daß Fluoreszenz überhaupt den strahlenden Übergängen von den instabilen angeregten Zuständen entspricht.

Die erwähnte Verschiedenheit der Fluoreszenz und Phosphoreszenz scheint daher dem prinzipiellen Gegensatze der instabilen und stabilen bzw. metastabilen Zustände der Elementargebilde zu entsprechen. Ein dauerndes Leuchten der Moleküle läßt sich in dreifacher Weise verwirklichen: 1. durch Ionisation und nachfolgende Rekombination der Ionen, 2. durch photochemische Dissoziation und nachfolgende Vereinigung, 3. durch Überführung in einen metastabilen Zustand vermittelst der Stöße der Moleküle des Lösungsmittels. Es ist noch wenig über die Rückkehr in den normalen Zustand aus einem metastabilen Zustand mit Ausstrahlung bekannt. Die neuen Ergebnisse von Bowen über das Nebuliumspektrum scheinen nicht nur die Existenz solcher Vorgänge zu beweisen, sondern auch die Vermutung nahezulegen, daß zwischen den metastabilen Zuständen spontane Übergänge möglich sind. Es sind aber andere Mechanismen denkbar, in denen mit Hilfe von Stößen der Nachbarmoleküle die Anregungsenergie als Strahlung ausgelöst werden kann. Selbstverständlich ist der Begriff der metastabilen (und der instabilen) Zustände in einem komplizierten Molekül in der Lösung nur im Prinzip mit den entsprechenden Begriffen in elementaren Gebilden verwandt. Der metastabile Zustand ist für uns vor allem der Ausdruck eines dauernden angeregten Zustandes des Moleküls ohne jeglichen Verlust seiner Bestandteile.

Ein möglicher Umweg zur Entscheidung der Frage nach der Natur der Phosphoreszenz ist in der Feststellung des Abklingungsgesetzes zu suchen, was schon von Becquerel erkannt wurde. Die zwei ersten oben genannten Deutungen der Phosphoreszenz, die oft in verschiedenen Varianten vorgeschlagen wurden, entsprechen einem bimolekularen Vorgang, da das Leuchten bei diesen Annahmen nur beim Zusammentreffen von zwei Bestandteilen entstehen kann. Die in den vorangehenden Paragraphen dargelegten Tatsachen zeigen aber übereinstimmend, daß im Falle der Uranylsalze unter allen Bedingungen die Abklingung „monomolekular“ nach dem Gesetz (1) vor sich geht. Demzufolge nehmen wir ohne weiteres die zwei ersten Möglichkeiten im Falle der Uranylsalze als ausgeschlossen an.

Ein echt monomolekularer Vorgang ist der Ausdruck der spontanen Ereignisse im Molekül. Die Dauer und die Abwesenheit der Polarisation, die für Fluoreszenz unter passenden Bedingungen so charakteristisch ist, scheinen aber gegen die Möglichkeit der instabilen Zustände in unserem Falle zu sprechen. (Allerdings sind die theoretischen Kenntnisse über die Dauer der instabilen Zustände noch so dürftig, daß die Frage prinzipiell als offen betrachtet werden kann.) Es kann ein pseudo-monomolekularer Vorgang sein, der durch den Überschuß der Stöße der Moleküle des Lösungsmittels vorgetäuscht ist, die das angeregte Molekül in den metastabilen Zustand versetzen.

Nach J. Perrin* kann Phosphoreszenz infolge einer Vereinigung der angeregten Moleküle mit den Molekülen des Lösungsmittels und nachfolgender Dissoziation mit Ausstrahlung entstehen. Wie aber der Verfasser betont, muß dabei die Temperatur nicht auslöschend, sondern nur beschleunigend auf den Abklingungsprozeß wirken (wie es in manchen Phosphoren wirklich der Fall ist). Bei Uranylsalzen erfüllt sich diese Folgerung nicht.

Diese Überlegungen führen uns also zu der Vermutung, daß das Leuchten von Uranylsalzen in festem Zustand und in den Lösungen den strahlenden Übergängen von den metastabilen Zuständen (oder, zwar wenig wahrscheinlicher, von den dauernden instabilen Zuständen) entspricht. Das wäre die einfachste Art der Phosphoreszenz, bei der keine zeitweilige Dissoziation oder Vereinigung stattfindet.

Von diesem Standpunkte aus werden nun die Auslöschungserscheinungen in flüssigen Lösungen interpretiert. Wir nehmen an, daß die Moleküle einiger Lösungsmittel ($H_2SO_4$) wenigstens bei mäßigen Temperaturen keine auslöschenden Wirkungen auf das angeregte Molekül ausüben. In äußerst verdünnten Lösungen und bei großer Viskosität, wenn die Zusammenstöße der gelösten Moleküle praktisch ausgeschlossen sind, verläuft die Abklingung nach dem Gesetz:

$$J = J_0 e^{-\frac{t}{\tau_0}}. \tag{4}$$

Die Erscheinungen der Verkürzung von $\tau_0$ oder der Abnahme der Ausbeute $L_0$ deuten wir versuchsweise als Folge der Zusammenstöße zweiter Art zwischen den angeregten und den unangeregten Molekülen der gelösten Substanz. Es sei $T$ die mittlere Zeit zwischen zwei aufeinanderfolgenden auslöschenden Stößen. $T$ wird durch Eigenschaften des Lösungsmittels, in der Hauptsache durch Zähigkeit und Konzentration des Salzes

* J. Perrin, 2ème Conseil de Chimie (Solvay) 1926, S. 384.

bestimmt. Bei hohen Zähigkeiten und sehr verdünnten Lösungen ist sinngemäß $T$ umgekehrt proportional der Beweglichkeit und der Konzentration zu setzen, also:

$$T = k\frac{\eta}{c}. \tag{5}$$

Unter anderen Bedingungen muß $T$ eine komplizierte Funktion von $c$, $\eta$ und der Temperatur werden. Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß irgend ein gelöstes Molekül mit dem angeregten Molekül zwischen $t$ und $t + dt$ auslöschend zusammenstößt, wird $\frac{e^{-\frac{t}{T}}.dt}{T}$. Die Wahrscheinlichkeit dieser Stöße im Zeitintervall von 0 bis $t$ wird daher $1 - e^{-\frac{t}{T}}$, und die Wahrscheinlichkeit dafür, daß kein auslöschender Zusammenstoß während der Zeit $t$ stattfindet, wird demgemäß $e^{-\frac{t}{T}}$.

Nach der oben gemachten Annahme wird die Zahl der Moleküle, die zur Zeit $t$ in Abwesenheit der Störungen ausstrahlen werden, durch (4) bestimmt. Infolgedessen wird bei Vorhandensein der Stöße zweiter Art die Intensität des zur Zeit $t$ ausgestrahlten Lichtes:

$$J' = J_0 e^{-t\left(\frac{1}{\tau_0} + \frac{1}{T}\right)} = J_0 e^{-\frac{t}{\tau}}. \tag{6}$$

Solcherweise können die beiden beobachteten Tatsachen: 1. die Unveränderlichkeit von $J_0$ und 2. das Erhalten der exponentiellen Form des Abklingungsgesetzes, erklärt werden. Durch Heranziehen des Ansatzes (5) finden wir:

$$\tau = \frac{\tau_0 \cdot T}{\tau_0 + T} = \frac{k\frac{\eta}{c} \cdot \tau_0}{k\frac{\eta}{c} + \tau_0}.$$

Durch Integration von (6) von 0 bis $\infty$ erhält man für die Lichtsumme:

$$L = \frac{J_0 \tau_0 \cdot k\frac{\eta}{c}}{k\frac{\eta}{c} + \tau_0}. \tag{7}$$

Im Falle der verhältnismäßig kleinen $\eta$, wenn $k\frac{\eta}{c}$ wesentlich kleiner als $\tau_0$ ist, muß, wie aus der Formel (7) ersichtlich ist, eine lineare Abhängigkeit zwischen $L$ und $\eta$ existieren, was tatsächlich der

Fall ist (Fig. 13 und 17). Bei $\eta = \infty$ wird die maximale Ausbeute $L_0 = J_0 \tau_0$ erreicht, und folglich ist

$$\frac{1}{L} = \frac{1}{L_0} + \frac{\tau_0 \cdot c}{k L_0 \cdot \eta}. \tag{8}$$

Im Gebiete des großen $\eta$, wo der Ansatz (5) als richtig angenommen wird, muß also eine lineare Abhängigkeit zwischen $1/L$ und $1/\eta$ bestehen. Das bestätigt sich, wie aus der Fig. 20 ersichtlich ist, wo die Angaben der Tabelle 9 und der Fig. 14 auf die geschilderte Weise dargestellt sind. Die systematischen Abweichungen erscheinen nur im Gebiete der hohen Temperaturen und der kleinen Zähigkeiten. Der Maßstab für $1/L$ in der Fig. 20 ist so gewählt, daß für $1/\eta = 0$ $L = L_0 = 0{,}81$ gleichgesetzt ist. Es ist also angenommen, daß bei $\eta = \infty$ die quantentheoretisch größte mögliche Lichtausbeute stattfindet (bei Erregung mit 435 $m\mu$ und der mittleren Wellenlänge der Phosphoreszenz 535 $m\mu$ wird die maximale Ausbeute $\frac{435}{535} = 0{,}81$). Mit der punktierten Linie in der Fig. 20 ist die Stelle angedeutet, die 18° entspricht, im Anschluß an die direkte rohe Messung der Ausbeute bei Erregung mit monochromatischem Licht 435 $m\mu$ (§ 4). Dort wurde für die Ausbeute (18°, $c = 1 \cdot 10^{-2}$ g/cm³) 0,26 erhalten. Nach der Fig. 20 ergibt sich für diese Bedingungen in guter Übereinstimmung 0,23.

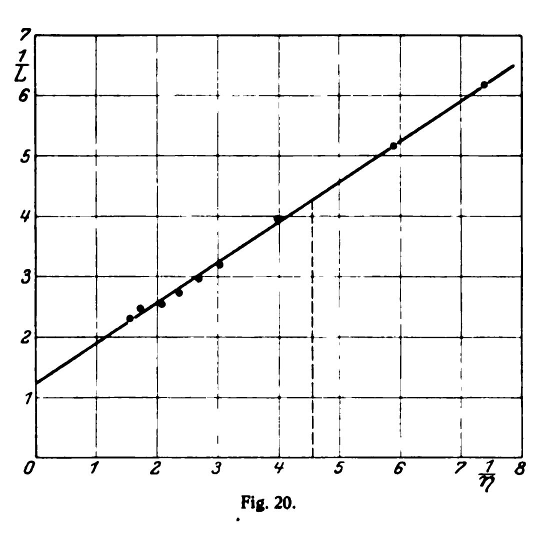


Fig. 20.

Die Angaben der Tabelle 10 erlauben, die Beziehung (8) nach der anderen Weise zu prüfen. Es muß nämlich $1/L$ bei kleinen Konzentrationen, bei denen der Ansatz (5) als richtig angenommen wurde, linear mit $c$ verbunden sein. Das ist auch der Fall, wie aus der Fig. 21 ersichtlich ist. Die Dispersion der Punkte ist diesmal wegen der Schwierigkeit der Messungen der Ausbeute bei kleinen Konzentrationen etwas größer. Die Lichtsummen der Fig. 21 sind wieder in absolutem

Maße aufgetragen, d. h. es wurde $1/L_0 = 1{,}20$ gesetzt, auf Grund der Annahme, daß bei $c = 0$ die Lichtausbeute 0,81 beträgt.

Aus der Formel (7) und unter Berücksichtigung der Resultate der direkten Messungen von $\tau$ unter verschiedenen Bedingungen (§ 3) läßt sich einfach angenähert $\tau_0$ berechnen. Man erhält auf diese Weise 4 bis $5 \cdot 10^{-4}$ sec.

Eine theoretische Ableitung der absoluten Ausbeute der Photolumineszenz bei den gemachten Annahmen über die auslöschenden Stöße in einer zähen Flüssigkeit ist auf Grund der Theorie der Brownschen Bewegung unter Berücksichtigung der Schwankungen der Konzentration möglich. Als bestimmende Zeit muß dabei $\tau_0$ herangezogen werden. Auf eine detailliertere Ausführung dieser Vorstellung beabsichtigen wir an anderer Stelle nächstens zurückzukehren.

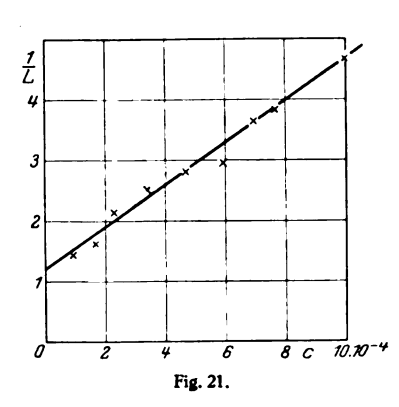


Fig. 21.

Wir können eine befriedigende Erklärung der Auslöschungserscheinungen bei den hohen Temperaturen und Konzentrationen noch nicht vorschlagen. Dabei spielen wahrscheinlich die Veränderungen der Solvathüllen der gelösten Moleküle und die Temperatur eine große Rolle. Ebenso lassen wir vorläufig die Eigenschaften der Uranylsalze in fester Phase ohne Erklärung, die wahrscheinlich vor allem durch den Aggregatzustand bedingt sind.

Anmerkung bei der Korrektur. Nachdem diese Arbeit abgesandt wurde erschien die Beschreibung der neuen Versuche von Francis Perrin und R. Delorme (C. R. **186**, 428, 1928), die in § 3 schon erwähnt wurden. Die neuen Messungen der Verfasser bestätigen gut einige Resultate, die in der vorläufigen Mitteilung von uns veröffentlicht wurden.

Die Beobachtung der Phosphoreszenz von Uranylsulfatlösungen mit Hilfe eines einfachen Becquerelschen Phosphoroskops, das gewöhnlich nur das Nachleuchten von etwa $2 \cdot 10^{-3}$ sec zu bemerken erlaubt, ist nur mit einer sehr lichtstarken Anordnung möglich. Wenn $\tau = 1 \cdot 10^{-4}$ sec und das Gesetz (1) gültig ist, so kann die beobachtbare Intensität nach $2 \cdot 10^{-3}$ sec nur $2{,}5 \cdot 10^{-9}$ der anfänglichen Intensität ausmachen.

Die Aufgabe wird aber etwas erleichtert, weil strenggenommen das Gesetz (1) anscheinend bei sehr großen Abklingungszeiten nicht genau gültig werden kann. Wegen der Existenz einer Resonanzbande (Fig. 8) im Spektrum von Uranylsulfat, wird das Abklingen durch eine „Pseudophosphoreszenz“ verlangsamt, die infolge der wiederholten Absorptionen und Emissionen entstehen muß. Die Pseudophosphoreszenz wird natürlich die Beobachtung des Leuchtens nach Ablauf einer langen Zeit nach der Erregung erleichtern; solche Beobachtungen sind aber zur Bestimmung des wirklichen Abklingens wenig tauglich. Eine ausführliche Berechnung der Pseudophosphoreszenz wird demnächst von einem Mitarbeiter des hiesigen Instituts veröffentlicht werden.

Diese Arbeit wurde im Moskauer Institut der Physik und der Biophysik ausgeführt. Dem Direktor desselben, Herrn Prof. Dr. P. P. Lasareff, möchten wir auch an dieser Stelle unseren innigsten Dank für die bereitwillige Überlassung aller nötigen Mittel und sein dauerndes Interesse aussprechen. Wir danken auch herzlich den Herren P. A. Rhebinder, A. N. Frumkin, J. A. Kazarnowski und A. J. Rabinowitsch für die freundlichen Ratschläge hinsichtlich der chemischen Seite der Frage. Einige Präparate und wertvolle Auskunft darüber verdanken wir Herrn M. N. Soboleff und dem Staatlichen Trust der Seltenen Erden zu Moskau.

Moskau, Februar 1928.

# Untersuchungen über die Dielektrizitätskonstante eines Benzol-Toluolgemisches unter Einwirkung kurzer elektrischer Wellen.

Von **R. D. Schulwas-Sorokina** in Leningrad.

Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 2. März 1928.)

**Bei der Ermittlung des Brechungsindex eines Benzoltoluolgemisches mit Hilfe gedämpfter elektrischer Wellen entdeckte A. R. Colley einen dem Photoeffekt analogen Effekt. In vorliegender Arbeit wurde die Dielektrizitätskonstante dieses Gemisches mit ungedämpften Wellen untersucht, wobei kein dem Photoeffekt analoger Effekt gefunden wurde.**

Bei der Untersuchung des elektrischen Spektrums von Gemischen im Gebiete von ungefähr 60 cm Wellenlänge fand A. R. Colley bei einigen bestimmten Konzentrationen scharfe, sprungweise vor sich gehende Veränderungen des elektrischen Brechungsindex*.

Colley nahm an, daß dieser Effekt von den durch das Gemisch gehenden Wellen herrühre. Diese Sprünge („Buckel“) können im Ab-

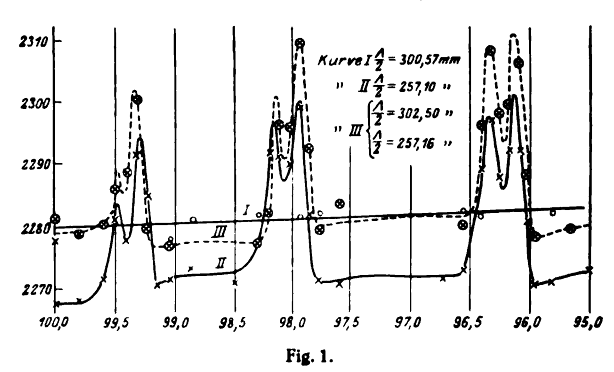



Fig. 1.

sorptionsstreifen der in Mischung gebrachten Flüssigkeiten beobachtet werden. Im Jahre 1912 wurde von ihm eine experimentelle Prüfung dieser Idee für ein Benzol-Toluolgemisch vorgenommen**.

Es stellte sich heraus, daß bei der Messung der Abhängigkeit des Brechungsindex des Gemisches von der Konzentration die dem durchsichtigen Teile des Spektrums entsprechenden Wellen ($\lambda/2 = 300$ mm) keine „Buckel“ ergaben (Fig. 1, Kurve 1), während bei der Prüfung derselben Abhängigkeit für $\lambda/2 = 257,1$ mm „Buckel“ entstanden (Kurve 2). Diese Sprünge des

* Vgl. Colley, Phys. ZS. 10, 663, 1909.

** Sitzungsber. d. Naturforscherges. d. Don. Univers. 1916—1918, Ausg. 2.

Brechungsindex treten auch dann auf, wenn Messungen des Brechungsindex für $\lambda/2 = 300$ mm vorgenommen wurden und Wellen von der Halbwellenlänge 257,76 mm gleichzeitig durch das Dielektrikum gingen. Aus diesen Beobachtungen zog Colley den Schluß, daß der Effekt durch Wellen von der im Absorptionsstreifen liegenden Wellenlänge ($= \lambda/2 = 257{,}76$ mm) verursacht wird, und daß folglich ein dem photochemischen Vorgang analoger Effekt vorliegt.

Im Jahre 1923 machte E. W. Bogoslowsky* mir den Vorschlag, die möglichen Veränderungen der Dielektrizitätskonstante eines Benzol-Toluolgemisches mit der Konzentration beim Bestrahlen des Gemisches mit Schwingungen von der Halbwellenlänge 257,76 mm zu untersuchen. Die Messungen der Dielektrizitätskonstante sollten mit Hilfe von Schwingungen niedrigerer Frequenz vorgenommen werden als der Frequenz der durchgehenden Schwingungen.

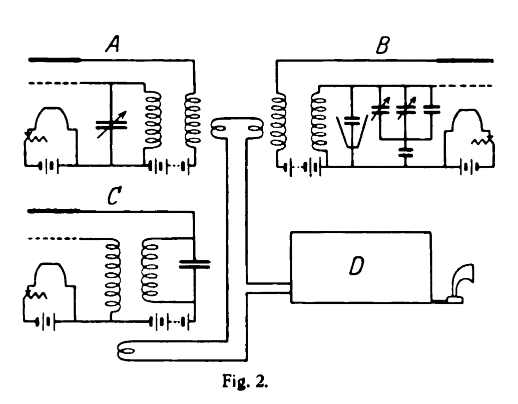


Fig. 2.

Die Untersuchung wurde nach der bekannten Methode der sekundären Schwebungen ausgeführt. — Zwei Hochfrequenzgeneratoren ungedämpfter Schwingungen wurden mittels eines aperiodischen Kreises miteinander und mit einem gleichen Audiofrequenzgenerator gekoppelt. Der aperiodische Kreis wurde an einen dreiröhrigen Verstärker $D$ angeschlossen (Fig. 2). Der Kondensator mit dem zu prüfenden Dielektrikum bildete einen Teil der Kapazität eines der Hochfrequenzkreise. Durch diesen Kondensator mit dem zu prüfenden Gemisch gingen zwei parallele Drähte des Lecherschen Systems, in denen Schwingungen von der Halbwellenlänge 257 mm von einem besonderen Generator erzeugt wurden. Nach der Veränderung des Tones der sekundären Schwebungen beim Ein- und Ausschalten des Schwingungsgenerators des Lecherschen Systems konnte man die Veränderungen der Dielektrizitätskonstante des Gemisches erkennen.

* Das Thema für vorliegende Untersuchung stammt von dem verstorbenen Prof. A. R. Colley. Für diese Untersuchungen wurde noch im Jahre 1914 in Warschau unter Colleys Leitung in dessen Laboratorium eine Methode zur Messung der Dielektrizitätskonstante ausgearbeitet. Diese stellt eine Änderung der bekannten Methode von Nernst dar. E. Bogoslowsky.

Das Schema der Hochfrequenzgeneratoren ist aus Fig. 2 ersichtlich. Die Schwingungskreise wurden im Gitter geschaltet. Der Schwingungskreis des Generators $A$ bestand aus einer Selbstinduktionsspule von $1,4 \cdot 10^5$ cm und einem Plattenkondensator nach Nernst, Kapazität 65 cm*.

Die Selbstinduktion des Generators $B$ war die gleiche wie beim Generator $A$, aber seine Kapazität bestand aus einem Meßkondensator und einer Kapazität, die wir im weiteren als Kompensationssystem bezeichnen werden (von diesen Kapazitäten wird später die Rede sein).

Die Selbstinduktionsspulen im Anodenkreis beider Generatoren waren $= 2,1 \cdot 10^6$ cm. Es wurden P.R.I.-Röhren des Radiolaboratoriums in Nishnij Nowgorod verwendet. Als Heizstromquelle dienten zwei 4-Voltbatterien, deren Kapazität 120 Ah betrug. Heizspannung 3,8 Volt.

Der Anodenkreis wurde von im Laboratorium angefertigten 40-Voltbatterien (Kapazität 0,2 Ah) gespeist. Nach Auswahl der geeignetsten Kopplung zwischen Anodenkreis und Gitter wurden die Selbstinduktionsspulen mit Paraffin vergossen, um ihre Verschiebung gegeneinander zu verhindern. Der Selbstinduktionskoeffizient wurde durch Vergleichung mit dem Etalon in der Wheatstoneschen Brücke bestimmt und außerdem nach der Formel Korndörfers berechnet**, welche fast den Messungen entsprechende Resultate ergab. Die Kapazität der Schwingungskreise wurde nach der Methode der primären Schwebungen ermittelt.

In einem der Generatoren wurde parallel die zu bestimmende Kapazität und ein veränderlicher Kondensator geschaltet, welcher nach einem mit dem Etalon verglichenen Kondensator geeicht war. Ausschalten der zu bestimmenden Kapazität kompensierte sich durch Kapazitätsveränderung des veränderlichen Kondensators. Die Messungen wurden mehrere Male wiederholt. Die Kapazitätsgröße des Schwingungskreises bei mit Benzol gefülltem Kondensator wurde aus diesen Messungen gleich $65 \pm 0,4$ cm gefunden. Die aus den erhaltenen Werten berechnete Wellenlänge für die Hochfrequenzgeneratoren ergab sich gleich $190 \pm 1,2$ m, Schwingungszahl $1,52 \cdot 10^6$ sec.

Der Audiogenerator $C$ unterschied sich vom Hochfrequenzgenerator nur dadurch, daß der Schwingungskreis sich im Anodenkreis befand. Die Anodenselbstinduktion und die des Gitters war gleich 0,1 bzw. 1 Henry.

---

* Anfänglich befanden sich im Kreise Kondensatoren von dem Nernstschen Apparat zur Messung der Dielektrizitätskonstante, welche uns liebenswürdigerweise für eine Zeit von Prof. Gabritschewsky aus dem Don. Polytechn. Inst. zur Verfügung gestellt wurden. Letzterem sprechen wir an dieser Stelle unseren Dank aus.

** Rein und Wirtz, Radiotelegraph. Praktikum, Berlin 1922, S. 128.



Kapazität des Schwingungskreises = 0,125 $\mu$F. Die aus diesen Werten berechnete Tonhöhe ergab 1425 Schwingungen. Der aperiodische Kreis bestand aus drei Spulen mit einigen Windungen von Klingeldraht und war an den Hochfrequenzverstärker mit Lautsprecher angeschlossen. Zwei Spulen befanden sich über den Spulen des Hochfrequenzgenerators, die dritte diente zur Verbindung mit dem Audiofrequenzgenerator.

**Meßkondensator.** Der Meßkondensator bestand aus zwei parallelen vertikal gestellten (2,5 × 6,2 =) 15,5 cm² großen und 2,5 mm dicken Platten, die 2,5 mm voneinander entfernt waren. Die oberen Enden der Platten waren unter geradem Winkel abgebogen und mit diesen abgebogenen Teilen an 4 mm dicken Stäben, die 2 cm voneinander entfernt durch einen Ebonitdeckel gingen, befestigt (Fig. 3a). Diese Stäbe waren mit Muttern fest am Deckel angezogen, so daß die Platten ihre Lage gegeneinander nicht veränderten. Um eine Einwirkung der Benzoldämpfe auf den Ebonitdeckel zu verhindern, war dieser unten durch Glimmer geschützt, der mittels eines Messingringes fest angedrückt war. Der Kondensator wurde in ein Glas gestellt, an dessen Rand der Ebonitdeckel angepaßt war.

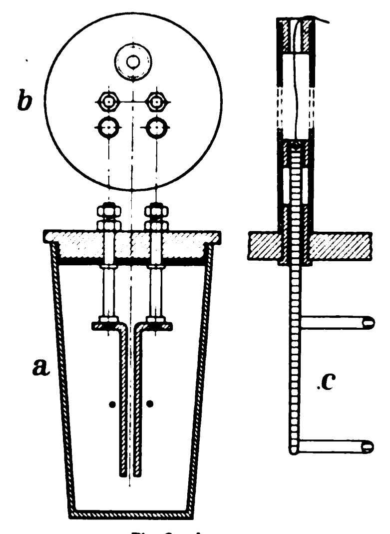


Fig. 3a, b, c.

Vier Öffnungen in der Wand des Glases dienten zum Durchziehen von Drähten, längs denen sich die Wellen fortpflanzten. Zum Einkitten der Drähte wurde ein Gemisch von Kreide und Wasserglas verwendet.

Die Kondensatorplatten befanden sich zwischen den Drähten. Außerdem waren im Deckel noch drei Öffnungen angebracht (Fig. 3b). Zwei davon, geschützt durch Messingringe, dienten: die eine für ein Thermometer, die andere zum Nachgießen des Toluols in das Benzol. Durch die dritte Öffnung (Fig. 3c) führte ein Glasstab mit senkrecht zur Achse eingeschmolzenen Glasringen zum Durchmischen der Flüssigkeiten. Nach dem Durchmischen wurde die Mischvorrichtung auf den Boden des Glases abgesetzt. Der ganze Kondensator wurde in einem doppelwandigen Kasten montiert, um während der Messungen eine gleichmäßige Temperatur zu behalten.

Das Schema der Hochfrequenzgeneratoren ist aus Fig. 2 ersichtlich. Die Schwingungskreise wurden im Gitter geschaltet. Der Schwingungskreis des Generators *A* bestand aus einer Selbstinduktionsspule von $1,4 \cdot 10^5$ cm und einem Plattenkondensator nach Nernst, Kapazität 65 cm*.

Die Selbstinduktion des Generators *B* war die gleiche wie beim Generator *A*, aber seine Kapazität bestand aus einem Meßkondensator und einer Kapazität, die wir im weiteren als Kompensationssystem bezeichnen werden (von diesen Kapazitäten wird später die Rede sein).

Die Selbstinduktionsspulen im Anodenkreis beider Generatoren waren $= 2,1 \cdot 10^5$ cm. Es wurden P.R.I.-Röhren des Radiolaboratoriums in Nishnij Nowgorod verwendet. Als Heizstromquelle dienten zwei 4-Voltbatterien, deren Kapazität 120 Ah betrug. Heizspannung 3,8 Volt.

Der Anodenkreis wurde von im Laboratorium angefertigten 40-Voltbatterien (Kapazität 0,2 Ah) gespeist. Nach Auswahl der geeignetsten Kopplung zwischen Anodenkreis und Gitter wurden die Selbstinduktionsspulen mit Paraffin vergossen, um ihre Verschiebung gegeneinander zu verhindern. Der Selbstinduktionskoeffizient wurde durch Vergleichung mit dem Etalon in der Wheatstoneschen Brücke bestimmt und außerdem nach der Formel Korndörfers berechnet**, welche fast den Messungen entsprechende Resultate ergab. Die Kapazität der Schwingungskreise wurde nach der Methode der primären Schwebungen ermittelt.

In einem der Generatoren wurde parallel die zu bestimmende Kapazität und ein veränderlicher Kondensator geschaltet, welcher nach einem mit dem Etalon verglichenen Kondensator geeicht war. Ausschalten der zu bestimmenden Kapazität kompensierte sich durch Kapazitätsveränderung des veränderlichen Kondensators. Die Messungen wurden mehrere Male wiederholt. Die Kapazitätsgröße des Schwingungskreises bei mit Benzol gefülltem Kondensator wurde aus diesen Messungen gleich $65 \pm 0,4$ cm gefunden. Die aus den erhaltenen Werten berechnete Wellenlänge für die Hochfrequenzgeneratoren ergab sich gleich $190 \pm 1,2$ m, Schwingungszahl $1,52 \cdot 10^6$ sec.

Der Audiogenerator *C* unterschied sich vom Hochfrequenzgenerator nur dadurch, daß der Schwingungskreis sich im Anodenkreis befand. Die Anodenselbstinduktion und die des Gitters war gleich 0,1 bzw. 1 Henry.

* Anfänglich befanden sich im Kreise Kondensatoren von dem Nernstschen Apparat zur Messung der Dielektrizitätskonstante, welche uns liebenswürdigerweise für eine Zeit von Prof. Gabritschewsky aus dem Don. Polytechn. Inst. zur Verfügung gestellt wurden. Letzterem sprechen wir an dieser Stelle unseren Dank aus.

** Rein und Wirtz, Radiotelegraph. Praktikum, Berlin 1922, S. 128.



Kapazität des Schwingungskreises = 0,125 $\mu$F. Die aus diesen Werten berechnete Tonhöhe ergab 1425 Schwingungen. Der aperiodische Kreis bestand aus drei Spulen mit einigen Windungen von Klingeldraht und war an den Hochfrequenzverstärker mit Lautsprecher angeschlossen. Zwei Spulen befanden sich über den Spulen des Hochfrequenzgenerators, die dritte diente zur Verbindung mit dem Audiofrequenzgenerator.

Meßkondensator. Der Meßkondensator bestand aus zwei parallelen vertikal gestellten (2,5 × 6,2 =) 15,5 cm² großen und 2,5 mm dicken Platten, die 2,5 mm voneinander entfernt waren. Die oberen Enden der Platten waren unter geradem Winkel abgebogen und mit diesen abgebogenen Teilen an 4 mm dicken Stäben, die 2 cm voneinander entfernt durch einen Ebonitdeckel gingen, befestigt (Fig. 3a). Diese Stäbe waren mit Muttern fest am Deckel angezogen, so daß die Platten ihre Lage gegeneinander nicht veränderten. Um eine Einwirkung der Benzoldämpfe auf den Ebonitdeckel zu verhindern, war dieser unten durch Glimmer geschützt, der mittels eines Messingringes fest angedrückt war. Der Kondensator wurde in ein Glas gestellt, an dessen Rand der Ebonitdeckel angepaßt war.

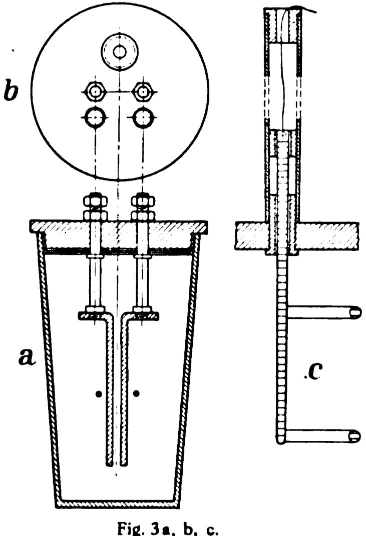


Fig. 3a, b, c.

Vier Öffnungen in der Wand des Glases dienten zum Durchziehen von Drähten, längs denen sich die Wellen fortpflanzten. Zum Einkitten der Drähte wurde ein Gemisch von Kreide und Wasserglas verwendet.

Die Kondensatorplatten befanden sich zwischen den Drähten. Außerdem waren im Deckel noch drei Öffnungen angebracht (Fig. 3b). Zwei davon, geschützt durch Messingringe, dienten: die eine für ein Thermometer, die andere zum Nachgießen des Toluols in das Benzol. Durch die dritte Öffnung (Fig. 3c) führte ein Glasstab mit senkrecht zur Achse eingeschmolzenen Glasringen zum Durchmischen der Flüssigkeiten. Nach dem Durchmischen wurde die Mischvorrichtung auf den Boden des Glases abgesetzt. Der ganze Kondensator wurde in einem doppelwandigen Kasten montiert, um während der Messungen eine gleichmäßige Temperatur zu behalten.

Die Kapazität des Kondensators wurde gleichfalls nach der Methode der primären Schwebungen bestimmt; der graduierte veränderliche Kondensator wurde wegen der Kleinheit der zu messenden Größe in Serie mit einem kleinen festen Kondensator in das Schema geschaltet. Fig. 4 zeigt das Schema der Schwingungskreise in den Generatoren bei dieser Messung. Die Kapazität des Kreises I bei mit Benzol gefülltem Meßkondensator ist, wie aus vorhergehenden Messungen bekannt, gleich 65 cm.

Da beide Selbstinduktionsspulen vollkommen gleichwertig waren, so war die Kapazität des Kreises II bei Resonanz ebenfalls gleich 65 cm.

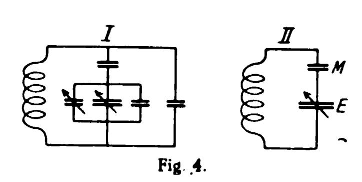


Fig. 4.

Die Kapazität des veränderlichen Kondensators $E$ war in diesem Falle gleich 885 cm, woraus die Kapazität des kleinen konstanten Kondensators $M$ nach der Formel bestimmt wurde. Bei leerem Meßkondensator im Kreise I entstand Resonanz, wenn die Kapazität des veränderlichen Kondensators $E$ gleich 310 cm war. Sind die Kapazitäten $M$ und $E$ beim leeren Meßkondensator bekannt, so läßt sich die Kapazität des Schwingungskreises II und folglich die Kapazität des Kreises I bei leerem Kondensator bestimmen. Sie erwies sich gleich 57,1 cm.

Die Kapazitätsdifferenz ($\Delta C$) des Schwingungskreises I bei vollem und leerem Meßkondensator war somit gleich 7,9 cm.

Bei bekannter $\Delta C$ konnte die Kapazität $C$ jenes Teiles des Meßkondensators bestimmt werden, der mit Benzol gefüllt war. Bezeichnen wir mit $C_1$ die Kapazität dieses Teiles des leeren Meßkondensators, und ist $C_1 \varepsilon$ seine Kapazität bei Füllung mit Benzol, so erhalten wir:

$$\left.\begin{array}{l} C_1(\varepsilon - 1) = \Delta C \qquad C_1 = \dfrac{\Delta C}{\varepsilon - 1} \\ C = \dfrac{\Delta C \varepsilon}{\varepsilon - 1} = \dfrac{7,9 \,.\, 2,28}{1,28} = 14 \text{ cm} \end{array}\right\} \qquad (1)$$

Kompensationssystem. Das Kompensationssystem war so aufgebaut, daß man einerseits die geringen Kapazitätsveränderungen messen konnte, welche durch 0,1 % Konzentrationsveränderungen verursacht wurden, und daß es andererseits einen genügend großen Meßbereich hatte.

Dazu wurde das Kompensationssystem aus einem kleinen Luftkondensator $Ck$ mit einer Kapazität von 3 cm ($S = 7 \text{ cm}^2$, $d = 0,2$ cm) und einer in Serie an diesen angeschalteten Gruppe von drei Kondensatoren ($Cn$) aufgebaut ($B$ in Fig. 2). Die letztgenannte Gruppe bestand

aus einem konstanten und zwei veränderlichen Kondensatoren nach Nernst. Die Länge der Glasplatten der veränderlichen Kondensatoren betrug beim einen 110 mm, beim anderen 120 mm. Die ganze Skalenlänge des veränderlichen Teiles des Kompensationssystems erreichte schließlich 230 mm, Breite der Glasplatten 1 cm, Dicke der einen war 0,75 mm, der anderen = 1,35 mm.

Die Graduierung des Kompensationssystems wurde wie bei Wedensky und Theodortzik* vorgenommen. Das Kompensationssystem wurde nämlich parallel mit zwei veränderlichen Hilfskondensatoren in den Schwingungskreis des einen Generators eingeschaltet. In einem von diesen letzteren Kondensatoren konnte die ungefähr 1,5 mm breite Glasplatte verschoben werden, im anderen ein 1 mm dickes Stäbchen. Dies Glasstäbchen konnte sich zwischen zwei Stützen nur um eine bestimmte Entfernung (1 cm) bewegen und diese Veränderung der Kapazität wurde als Einheit für die Eichung angenommen.

Die Glasplatten des Kompensationssystems ließen sich ganz hineinschieben, die Glasplatte des einen Hilfskondensators konnte ganz herausgezogen werden. Das Glas — die Einheit — befand sich in Grenzlage. Eine Verschiebung dieses Glases in die andere Grenzlage wurde bald durch Herausziehen des Glases des Kompensationssystems, bald durch Hineinschieben des Glases des Hilfskondensators kompensiert. Solcherweise wurden die Kurven für die Kondensatoren des Kompensationssystems in der angenommenen Einheit erhalten.

Zwecks Bestimmung des absoluten Wertes dieser Einheit und damit der zu messenden Größe, wurde folgende Methode angewendet:

Aus der Tomsonschen Formel folgt:

$$-\frac{2\,\Delta n}{n}=\frac{\Delta C}{C}, \tag{2}$$

wenn $\Delta n$ die Veränderung der Schwingungszahl in der Sekunde, verursacht durch Veränderung der Kapazität $\Delta C$ ($C$ Kapazität des Schwingungskreises, $n$ Zahl der Schwingungen in der Sekunde) bedeuten. Da $C$ und $n$ bekannt waren, so konnte, nachdem die Zahl der Schwebungen in der Sekunde $\Delta n$ mittels Stoppuhr bestimmt worden war, der absolute Wert für $\Delta C$ ermittelt werden. $C$ war gleich 65 cm, die Schwingungszahl gleich $1{,}58 \,.\, 10^6$, folglich

$$\Delta C=\frac{2\,.\,65}{1{,}58\,.\,10^6}\,\Delta n \text{ cm}. \tag{3}$$

* B. Wedensky und K. Theodortzik, Drahtlose Telegraphie und Telephonie (russisch) 1922, Nr. 13, S. 248.

Auf diese Weise wurde der Wert der angenommenen Einheit zu $2{,}9 \pm 0{,}14 \cdot 10^{-3}$ cm ermittelt, als Mittelwert von 17 Beobachtungen; der wahrscheinliche Fehler beträgt also weniger als 5 %. Der ganze Meßbereich des Kompensationssystems ergab sich gleich $4{,}9 \cdot 10^{-2}$ cm. Tabelle 1 zeigt einen Teil der Beobachtungsprotokolle für diese Größe.

Tabelle 1.

| Nr. | Ablesung an der Skale des Kondensators | Zahl der sekundären Schwebungen | Zeit in Sekunden | Zahl der sekundären Schwebungen in der Sekunde | $\Delta C$ in der angenommenen Einheit | $\Delta n$ | $\Delta C \cdot 10^4$ in Zentimeter, berechnet nach der Gleichung (3) | Werte der angenommenen Einheit in Zentimeter |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 104<br>106 | 10<br>40 | 17,5<br>15 | 0,6<br>2,7 | 0,05 | 2,1 | 1,7 | $3{,}4 \cdot 10^{-3}$ |
| 2 | 95<br>93 | 5<br>30 | 15<br>13 | 0,3<br>2,3 | 0,07 | 2,0 | 1,6 | $2{,}3 \cdot 10^{-3}$ |
| 3 | 120<br>118 | 7<br>25 | 16<br>11 | 0,4<br>2,3 | 0,05 | 1,9 | 1,6 | $3{,}2 \cdot 10^{-3}$ |
| 17 | 113<br>115 | 4<br>18 | 13<br>10 | 0,3<br>1,8 | 0,04 | 1,5 | 1,2 | $3{,}0 \cdot 10^{-3}$ |

Eine Verschiebung der Glasplatte im kleinen Kondensator des Kompensationssystems um 1 mm entsprach im geradlinigen Teile der Kurve einer Kapazitätsveränderung von $10^{-4}$ cm oder $0{,}7 \cdot 10^{-5}$ der zu messenden Größe der Dielektrizitätskonstante.

Da die Größenordnung von $\frac{\Delta E}{E}$, welche durch Veränderung der Konzentration um 0,1 % erhalten wurde, gleich $3{,}4 \cdot 10^{-5}$ war, so erkennt man, daß das Kompensationssystem solche Veränderungen mit genügender Genauigkeit feststellen läßt.

Um einen Einfluß des Körpers des Beobachters auszuschalten, wurden die Skalen der veränderlichen Kondensatoren des Kompensationssystems in einer Entfernung von 2,5 m aufgestellt und die Verschiebung des Glases mittels eines aus Eschenholz angefertigten und mit Wachs imprägnierten Stabes bewirkt. Der Holzstab hatte, um Verbiegungen zu vermeiden, einen T-förmigen Querschnitt und war aus zwei Teilen zusammengeleimt. Durch eine Hebelvorrichtung wurde beim Verschieben ein Zeiger bewegt, der über einer runden Skale mit ungleichen Teilungen spielte, welche so aufgebracht waren, daß jeder Teilstrich der Skale 1 mm der Linienskale entsprach. Die Teilstriche waren nicht weniger als 0,5 cm voneinander entfernt. Um Erschütterungen des Gebäudes auszuschalten, wurden die Beobachtungen von 1 Uhr nachts bis 6 Uhr morgens angestellt.

Die ganze Anlage war in Messingkästen eingeschlossen.

Prüfung der berechneten Empfindlichkeit der Methode und Genauigkeit der Messungen. Zwecks Prüfung der Methode wurden zuerst die Veränderungen der Dielektrizitätskonstante des Gemisches (ohne das Lecherschen System), in Abhängigkeit von der Konzentration, gemessen.

Dem im Meßkondensator enthaltenen reinen Benzol* wurde teilweise Toluol** hinzugefügt, so daß sich die Konzentration des Gemisches jedesmal um 0,1 bis 0,3 % veränderte. Hierzu diente ein besonderes Rohr, welches nach Mengen von 0,1 % geteilt war.. Das Rohr war 1,5 m lang und der zum Abfließen der Flüssigkeit dienende Hahn befand sich möglichst weit vom Kondensator entfernt. Das dem Kondensator zugewendete Rohrende war kugelförmig zu einem Reservoir aufgeblasen, welches im Innern des Schutzkastens lag. Auf solche Art mußte die für den Kondensator bestimmte Flüssigkeit die gleiche Temperatur annehmen, wie die Flüssigkeit im Kondensator. Zum Messen der Temperatur diente ein in 0,1° geteiltes Thermometer.

Die Resultate der Messungen können durch eine Gerade dargestellt werden (Fig. 5). Abweichungen von der Geraden können durch Temperaturveränderungen erklärt werden, da eine Temperaturveränderung um 0,04° eine Veränderung der Dielektrizitätskonstante hervorruft, wie eine Veränderung der Konzentration um 0,1 %***. Da Messungen, welche die Kurve in Fig. 5 zeigt, während längerer Zeit von 1 Uhr nachts bis 6 Uhr morgens ausgeführt wurden, so sind solche Ablenkungen durchaus möglich. Als Resultat dieser Messungen stellte sich heraus, daß Hinzufügen von Toluol zum Benzol in einer Menge von 0,1 % derartige Vergrößerung der Dielektrizitätskonstante — $\Delta E/E$ bewirkt, die nach der Graduierung des Kompensationssystems berechnet sich als $3{,}4 \pm 0{,}2 \cdot 10^{-5}$ erwies. Diese Größe ist als Mittelwert von 16 Messungen aufzufassen. Die nach der Volumen-

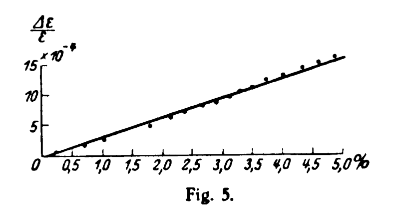


Fig. 5.

* Für diese Messungen wurde „absolutes Benzol“ verwendet, das von der Firma Kooperachemie in Moskau bezogen war. Falls ein Effekt entdeckt werden würde, sollte eine zweite Messung mit Benzol von der Firma Kahlbaum „Zur Analyse“ ausgeführt werden.

** Bezogen vom Institut für reine Reagenzien der wissenschaftlich-technischen Abteilung W. S. N. Ch. in Moskau.

*** W. Graffunder, Ann. d. Phys. 8, 225, 1923.

formel des Gemisches berechnete Größe* ist gleich $3{,}1 \cdot 10^{-5}$. Wenn auch die Mischungsformel in vielen Fällen nicht mit den Versuchen übereinstimmende Resultate ergibt, so ist sie in diesem Falle, in Anbetracht des geringen Umfangs der Konzentrationsveränderungen, doch durchaus anwendbar. Wie wir sehen, läßt sich die auf diese Art erhaltene Größe gut mit dem Mittelwert $\Delta E/E$, welcher für die Veränderung der Konzentration um 0,1 % aus den Messungen resultierte, in Einklang bringen.

Somit stellte sich heraus, daß geringe Veränderungen der Dielektrizitätskonstante, welche bei Veränderung der Konzentration um 0,1 % entstehen, mit einer Genauigkeit bis auf einige Prozent gemessen werden können. Hieraus folgt, daß mittels dieser Methode derartig geringe Veränderungen der Dielektrizitätskonstante zu messen sind, wie sie bei der Veränderung der Konzentration um 0,1 % oder der Temperatur um 0,05° entstehen. Es ist anzunehmen, daß sich dank der getroffenen Anordnung auch Wirkungen von Wellen mit $\lambda/2 = 258$ mm feststellen lassen, falls solche obenerwähnte Veränderungen der Dielektrizitätskonstante oder mehr bewirken.

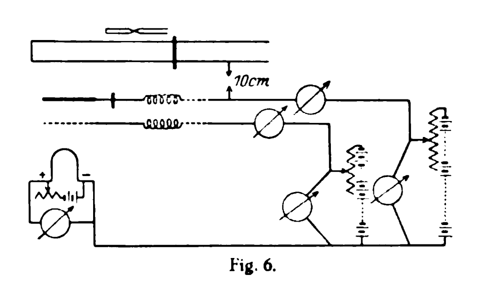


Fig. 6.

Kurzwellengenerator. Um Schwingungen von der Halbwellenlänge 257 bis 261 mm zu erhalten, mußte ein besonderer Generator gebaut werden.

Es wurde ein Einröhrengenerator nach Barkhausen gewählt. Als Röhre wurde solche vom Typ $\partial/c$ I des russischen Schwachstromtrustes verwendet. Spannung auf dem Gitter 160 bis 200 Volt, an der Anode 0 bis 40 Volt. In Fig. 6 ist das Schema dieses Generators dargestellt. Mit dem Generator ließen sich Wellen im Bereich $\lambda/2 = 23$ bis 30 cm erzielen. Verschiedene Wellenlängen wurden bei Veränderung des Gitters und der Anodenspannung und entsprechender Abstimmung des Systems erhalten. Die Wellenlänge wurde im Lecherschen System durch Verschiebung einer Brücke gemessen. Als Schwingungsindikator diente ein kurzgeschlossener Kreis „Schleife“, mit einem Thermoelement und einem Hartmann & Braunschen Galvanometer, dessen Empfindlichkeit bei einem Spulenwiderstand von 5,5 Ohm und Thermoelementwiderstand von 3,3 Ohm $1{,}2 \cdot 10^{-7}$ Amp. betrug.

---

* Graetz, Handbuch der Elektrizität, Bd. I, S. 229.

Tabelle 2 gibt die Resultate zweier Messungen wieder, woraus ersichtlich ist, daß die Wellenlänge mit einer Genauigkeit von 0,3 % bestimmt wurde (linke Seite der Tabelle, wo wegen Überlastung der Akkumulatoren keine konstante Spannung vorhanden war); bei konstanter Spannung erreichte die Genauigkeit 0,1 % (rechte Seite der Tabelle).

Tabelle 2.

| Nr. | Ablesung an der Skale | $\lambda/2$ | Nr. | Ablesung an der Skale | $\lambda/2$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 75,2 | | 1 | 85,20 | |
| | | 26,05 | | | 25,70 |
| 2 | 101,25 | | 2 | 110,90 | |
| | | 26,13 | | | 25,70 |
| 3 | 127,38 | | 3 | 136,60 | |
| | | 26,07 | | | 25,70 |
| 4 | 153,45 | | 4 | 162,30 | |
| | | 26,08 | | | 25,70 |
| 5 | 179,53 | | 5 | 188,00 | |

Da die Beschreibung und Untersuchung des Generators in einer besonderen Arbeit der Berichte der Nord-Kaukas. Universität veröffentlicht ist, so werden wir hier nicht näher darauf eingehen*.

Meßresultate. Wie oben gesagt, waren die Drähte des Lecherschen Systems in das mit Benzol angefüllte Glas geführt, in dem sich der Meßkondensator befand. Veränderungen der Dielektrizitätskonstante, unter Einwirkung von Wellen bestimmter Länge, wurden, wie schon angegeben, durch Veränderung des Tones der Schwebungen registriert. Diese Veränderungen wurden für verschiedene Konzentrationen bestimmt, indem letztere immer um 0,1 % variierte. Nach jeder Messung wurde eine neue Menge Toluol hinzugegossen, wodurch die Konzentration sich um 0,1 % veränderte. Zum Hinzugießen des Toluols wurde bei dieser Meßreihe eine kleine Pipette von 0,150 ccm Inhalt benutzt.

Die Wirkung durchgehender Wellen wurde auf folgende Art geprüft: es wurde eine Mischung von bestimmter Konzentration hergestellt, die Temperatur vermerkt und die minimale Frequenz der sekundären Schwebungen eingestellt. Die Ausschläge an den Skalen der Kondensatoren des Kompensationssystems wurden aufgeschrieben, dann wurde der Kurzwellengenerator eingeschaltet und die hierbei entstehende Veränderung der Zahl sekundärer Schwebungen durch Verschieben der Glasplatten im Kompensationssystem kompensiert. Die hervorgerufene Änderung der Kapazität diente als Maß des Effektes.

Die Kurve (Fig. 7) entspricht diesen Beobachtungen.

Analoge Kurven wurden für Wellen mit der Halbwellenlänge 259 bis 261 mm erhalten. Alle diese Kurven sind auf folgende Weise gefunden:

* R. D. Schulwas-Sorokina, Berichte der Nord-Kaukas. Universität 1927, b. II (XII) Rostow/D (russisch).

es wurde eine gerade Linie aufgezeichnet (entsprechend Fig. 5) und die Veränderungen der Dielektrizitätskonstante $\Delta E/E$ in Beziehung zu dieser Geraden eingezeichnet.

Aus dieser Kurve ist ersichtlich, daß die erwähnte Frequenz keinen Effekt gibt oder wenigstens, daß ihr Effekt $\Delta E/E$ niedriger als $5 \cdot 10^{-5}$ ist und folglich innerhalb der Messungsfehler liegt.

Zwecks Nachprüfung wurde besonders eine Benzol–Toluolmischung von solcher Konzentration angefertigt, in welcher A. R. Colley „Buckel" des Brechungsindex beobachtet hatte: 2,75 % und 3,9 % Toluol, die Wellenlänge der durchgehenden Wellen variierte von $\lambda/2 = 257$ bis $\lambda/2 = 260$ mm um 0,5 mm; doch konnte der gesuchte Effekt nicht entdeckt werden. Fig. 8 zeigt das Resultat einer solchen Nachprüfung.

In der nächsten Serie der Messungen wurde der Kondensator zwecks Vermehrung der Energie zwischen die Drähte des primären Generator-

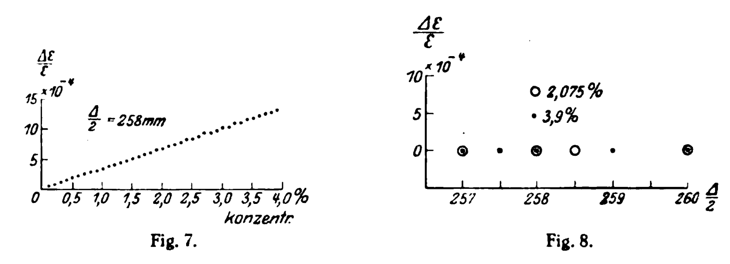



Fig. 7. Fig. 8.

kreises geschaltet, aber auch hier unter dem Einfluß der Wellen konnte keine Veränderung der Dielektrizitätskonstante bemerkt werden.

Schließlich wurde die Anordnung so aufgestellt, daß die Drähte des Primärkreises des Kurzwellengenerators zwischen den Platten des Meßkondensators zu liegen kamen. Die Resultate waren die gleichen.

Zusammenfassung. Aus dem oben Geschilderten folgt, daß unsere Untersuchungen der Dielektrizitätskonstante mit ungedämpften Schwingnngen niederer Frequenz ($\lambda/2 = 190$ m) keinen den Untersuchungen A. R. Colleys analogen Effekt ergaben, welchen letzterer für den Brechungsindex des Benzol–Toluolgemisches im Bereich gedämpfter Schwingungen höherer Frequenz ($\lambda/2 = 30$ cm) erhielt.

Diese Arbeit ist im Physikalischen Institut der Nordkaukasischen Universität ausgeführt. Es sei mir gestattet, dem Leiter des Physikalischen Instituts, Herrn E. W. Bogoslowsky, für Angabe des Themas und mannigfache Ratschläge meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Rostow am Don, Physikalisches Institut, Oktober 1927.

# Über die Beziehung zwischen der Empfindlichkeit des Auges bei der Wirkung schwelliger Reize und der Sehschärfe.

Von **P. Lasareff** in Moskau.

(Eingegangen am 13. März 1928.)

Von der Quantentheorie ausgehend, wurde nachgewiesen, daß die Sehschärfe $S$ und die Empfindlichkeit des Auges $E$ durch die Formel $E = AS^2$ verbunden sind ($A$ ist eine Konstante). Vorversuche bestätigen diese Formel.

In meinen früheren Arbeiten habe ich gezeigt *, daß die allgemeinen Resultate der Ionentheorie der Reizung des Auges** durch die Anwendung der Quantentheorie auf die Erscheinungen des Sehens erhalten werden können. Dabei wurde nachgewiesen, daß nach dieser Methode nicht nur die Gesetze der schwelligen Reizungen erhalten werden können, sondern auch diejenigen der überschwelligen.

Im vorliegenden Artikel beabsichtige ich bei der Anwendung der Quantentheorie die Beziehung zwischen der Empfindlichkeit des Auges und der Sehschärfe abzuleiten.

Wir gehen von folgender Hypothese aus, die wir auch in früheren Arbeiten angenommen haben.

Die Zahl der lichtempfindlichen Zapfen in einem Quadratzentimeter, die durch die Lichtwirkung eine photochemische Reaktion zeigen können, sei $n$. Wir wollen annehmen, daß ein Quantum der Energie nach der Absorption eine Zersetzung des Moleküls des Pigments in dem Zapfen hervorruft und eine weitere Wirkung auf eine empfindliche Substanz des Zapfens auslöst. Diese zweite Reaktion ist autokatalytisch und ruft eine vollkommene Zersetzung der empfindlichen Substanz und eine Verwandlung in eine ionisierte Substanz hervor, die nervenreizend wirken kann. Wir werden die Netzhaut in einem Zustand der absoluten Ruhe (in absoluter Dunkeladaptation) betrachten, so daß die Zahl der funktionsfähigen Sehzellen gleich $n$ ist.

Wenn die adaptierte Netzhaut mit einem monochromatischen Strahl beleuchtet ist, so können auf jedes Quadratzentimeter der Oberfläche der Netzhaut in 1 sec $N$ Quanten fallen. Die Zahl der Zapfen, in welchen

* P. Lasareff, C. R. **180**, 1786, 1925; P. Lasareff, Journ. gen. physiol. **8**, 189, 1926.

** P. Lasareff, Recherches sur la théorie ionique de l'excitation, Moskau 1918; P. Lasareff, Ionentheorie der Reizung, Bern und Leipzig 1923.



die Quanten absorbiert werden und eine Reaktion hervorrufen, ist gleich $R = \beta n N$ ($\beta$ ist eine Konstante).

Wenn wir nun eine Reizschwelle erreichen, so muß die Zahl der gereizten Zapfen $R = A$, bei der Erregungsschwelle muß

$$A = \beta n N \tag{1}$$

sein.

Daraus können wir durch Multiplikation mit $q$ (Energie eines Quantums) folgende Gleichung erhalten:

$$Aq = \beta n N q.$$

$Nq$ ist die Energie, die auf ein Quadratzentimeter der Netzhaut bei der schwelligen Belichtung fällt und die der Intensität des auffallenden Lichtes $J$ proportional ist ($Nq = \varepsilon J$). Da wir als Empfindlichkeit $E$ die Größe $\frac{1}{J}$ bezeichnen können*, so können wir schreiben:

$$E = \frac{\beta \varepsilon}{q} \cdot \frac{n}{A}, \tag{2}$$

die Größe $\varepsilon$ muß von dem Akkommodationszustand des Auges und von der Absorption der Lichtenergie in den Augenmedien abhängen.

Wenn alle Zellen den gleichen quadratischen Querschnitt haben, so muß der Durchmesser der Zelle $d = \frac{1}{\sqrt{n}}$ sein.

Die Sehschärfe $S$ kann durch die Winkel, die wir unterscheiden können, bestimmt werden. Daraus können wir schließen, daß, wenn in einer Entfernung $r$ der Abstand zweier Punkte $D$ sein muß, und diese Punkte als zwei verschiedene Objekte aufgefaßt werden können, die Sehschärfe gleich

$$S = \frac{r}{D}$$

sein muß.

Wenn wir den Abstand der Netzhaut vom hinteren Knotenpunkt des Auges durch $r_0$ und den Abstand zweier Punkte auf der Netzhaut, die als getrennte Punkte beobachtet werden können, mit $D_0$ bezeichnen, so muß

$$S = \frac{r}{D} = \frac{r_0}{D_0}$$

sein.

Wenn zwei gereizte Zapfen durch einen ausgeruhten getrennt sind, so erhält man die Empfindung zweier verschiedener Punkte.

Daraus ergibt sich $D_0 = 2d$ und

$$S = \frac{r_0}{2d} \quad \text{oder} \quad \frac{1}{d} = \frac{2S}{r_0}, \tag{3}$$

$$n = \frac{1}{d^2} \tag{4}$$

* P. Lasareff, Pflügers Archiv 155, 312, 1914.

und man erhält durch die Substitution der Größe (3) in die Gleichung (4)

$$n = \frac{4 S^2}{r_0^2}. \tag{5}$$

Aus der Gleichung (2) und (5) bekommt man:

$$E = \frac{4 \beta \varepsilon}{q r_0^2} \cdot \frac{S^2}{A} = K \frac{S^2}{A}; \tag{6}$$

$K$ ist eine Konstante.

Die Größen $S$ und $E$ können durch Beobachtung gefunden werden. Die Größe $A$ stellt die Zahl der Zapfen (der einzelnen Nervenfasern und der Gehirnnervenzellen) dar, die gereizt werden müssen, um eine minimale Empfindung hervorzurufen.

Wenn die Empfindlichkeit des Sehorgans kleiner wird, so muß entweder $S^2$ kleiner oder $A$ größer sein. Diese beiden Umstände können auch zusammen beobachtet werden.

Wir wissen, daß die Sehschärfe $S$ alter Leute im Vergleich zu derjenigen jüngerer schwächer ist, gleichzeitig kann man erwarten, daß $A$ bei alten Leuten größer wird. Daraus kann man schließen, daß bei diesen Personen $E$ kleiner sein muß.

Die Versuche, die in meinem Laboratorium von Frau A. A. Dubinskaia-Woskresenskaia ausgeführt worden sind, zeigen, daß $E$, wie man aus der Formel ersehen kann (6), in Wirklichkeit kleiner ist.

Eine weitere Bestätigung findet man in folgendem:

Mein linkes Auge ist in bezug auf die Sehschärfe normal, das rechte hat eine nach einer Explosion verminderte Sehschärfe.

Da die korrespondierenden Zentren der beiden Augen sich in demselben Gebiete des Gehirns befinden, so kann man schließen, daß die Zahl der Nervenzellen, die gereizt werden müssen, um eine minimale Empfindung hervorzurufen, für beide Augen gleich ist und folglich muß $A$ für beide Augen einen identischen Wert haben. Die Verminderung von $E$ muß als eine Folge einer Verminderung von $S$ betrachtet werden. Die Vorversuche haben nachgewiesen, daß

$$\frac{E_1}{E_2} = 9{,}8 \quad \text{und} \quad \frac{S_1^2}{S_2^2} = 9{,}0.$$

$E_1$, $S_1$ und $E_2$, $S_2$ sind die entsprechenden Größen für das linke Auge, ($E_1$, $S_1$) und ($E_2$, $S_2$) für das rechte.

Weitere quantitative Versuche sind im Gange.

Moskau, Institut für Physik und Biophysik.





# Die Erhaltungssätze in der Weltgeometrie.

Von **Ernst Reichenbächer** in Wilhelmshaven.

(Eingegangen am 16. März 1928.)

**Im folgenden wird eine kurze Herleitung der zwischen den Feldgleichungen bestehenden identischen Beziehungen gegeben, die sich im Gegensatz zu den in der Literatur bekannten Beweisen einer endlichen Koordinatentransformation bedient.**

Einleitung. In meiner letzten Arbeit* hatte ich auf S. 665 nebenbei eine kurze Ableitung der aus der Variation des Integrals

$$\delta J = \int \delta \mathfrak{W}\, dx = \int \left[ \frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial g_{\mu\nu}} \delta g_{\mu\nu} \ldots \right] dx = \int \mathfrak{P}^{\mu\nu} \delta g_{\mu\nu}\, dx \qquad (1)$$

folgenden Identität

$$P \equiv g_{\mu\nu} P^{\mu\nu} \equiv g_{\mu\nu} \frac{\mathfrak{P}^{\mu\nu}}{\sqrt{g}} \equiv 0 \qquad (2)$$

gegeben, die immer besteht, wenn das Integral $J$ eichinvariant ist und auf deren Bestehen schon Weyl in seinen grundlegenden Arbeiten** über die Eichinvarianz hingewiesen hatte. Ich möchte nun diesem, wie mir scheint, vereinfachten Beweis der aus der Eichinvarianz von $J$ folgenden Identität (2) einen ebensolchen für die aus der Koordinateninvarianz sich ergebenden Identitäten hinzufügen, die von Hilbert*** gefunden sind. Soweit mir bekannt, bedient man**** sich zur Herleitung dieser Identitäten stets infinitesimaler Transformationen. Mir scheint nun, daß die Benutzung beliebiger endlicher statt infinitesimaler Koordinatentransformationen die Zusammenhänge mindestens ebenso klar hervortreten läßt und übrigens gestattet, neben den $g_{\mu\nu}$ eingeführte weitere Variationsindependenten wie die $\varphi_x$ in genau derselben Weise zu behandeln, wobei die Entwicklung ganz unabhängig von deren Verhalten bei Umänderung der Eichung ist. Dies kommt erst in Frage, wenn man die obige

---

* E. Reichenbächer, Eichinvariante Gravitationsgleichungen, ZS. f. Phys. **45**, 663, 1927.

** H. Weyl, Eine neue Erweiterung der Relativitätstheorie, Ann. d. Phys. **59**, 101, 1919.

*** Zuerst angezeigt in D. Hilbert, Die Grundlage der Physik, Gött. Nachr. 1915, S. 395 ff., auf S. 397, Nr. 3.

**** Vgl. z. B. F. Klein, Über die Differentialgesetze für die Erhaltung usw., Gött. Nachr. 1918, S. 171, Nr. 2; E. Noether, Invariante Variationsprobleme, ebenda S. 235; H. Weyl, a. a. O. auf S. 114 ff.; A. S. Eddington, Relativitätstheorie in mathematischer Behandlung. Berlin, Springer, 1925. Deutsche Übersetzung in § 61 auf S. 208 ff.

Gleichung (2) für den Fall erweitern will, daß neben den $g_{\mu\nu}$ noch weitere Independenten auftreten.

Hauptteil. Es sei also $\mathfrak{W}$ in Gleichung (1) außer von den $g_{\mu\nu}$ noch von weiteren Independenten abhängig, die einen kovarianten Tensor 1. Ranges (Vektor) bilden sollen und die ich $f_\varkappa$ nennen will; sie sind mit den $\varphi_\varkappa$ gleichbedeutend und nur der Gleichmäßigkeit wegen zunächst mit lateinischen Buchstaben bezeichnet. Dann kann man, wenn man Verschwinden der Variationen und ihrer Ableitungen am Rande voraussetzt, durch partielle Integration, wie bekannt, $\delta J$ auf die Gestalt bringen

$$\delta J = \int \delta \mathfrak{W}\, dx = \int \sqrt{g}\,(P^{\mu\nu}\,\delta g_{\mu\nu} + p^\varkappa\,\delta f_\varkappa)\, dx$$
$$= \int (\mathfrak{P}^{\mu\nu}\,\delta g_{\mu\nu} + \mathfrak{p}^\varkappa\,\delta f_\varkappa)\, dx, \qquad (3)$$

worin $\mathfrak{P}^{\mu\nu}$ und $\mathfrak{p}^\varkappa$ die Lagrange-Hamiltonschen Ableitungen von $\mathfrak{W}$ nach $g_{\mu\nu}$ und $f_\varkappa$ sind:

$$\mathfrak{P}^{\mu\nu} = \frac{\mathfrak{h}\,\mathfrak{W}}{\mathfrak{h}\,g_{\mu\nu}}, \quad \mathfrak{p}^\varkappa = \frac{\mathfrak{h}\,\mathfrak{W}}{\mathfrak{h}\,f_\varkappa}. \qquad (4)$$

Nun sei auf die Koordinaten eine ganz beliebige Transformation ausgeübt. Die dabei entstehenden Größen seien durch die entsprechenden griechischen Buchstaben ausgedrückt. Nach den Umformungsregeln ist dann zunächst

$$g_{\mu\nu} = \gamma_{\varrho\sigma}\frac{\partial \xi^\varrho}{\partial x^\mu}\frac{\partial \xi^\sigma}{\partial x^\nu}, \quad f_\varkappa = \varphi_\lambda \frac{\partial \xi^\lambda}{\partial x^\varkappa}, \quad \sqrt{g}\, dx = \sqrt{\gamma}\, d\xi. \qquad (5)$$

(Natürlich ist $dx$ die Abkürzung von $dx^1 . dx^2 \ldots dx^n$ oder noch besser der Determinante dieser Größen in den $n$ Koordinatenrichtungen.)

Also ist nach Gleichung (3)

$$\delta J = \int \sqrt{\gamma}\Big(P^{\mu\nu}\,\delta\Big[\gamma_{\varrho\sigma}\frac{\partial \xi^\varrho}{\partial x^\mu}\frac{\partial \xi^\sigma}{\partial x^\nu}\Big] + p^\varkappa\,\delta\Big[\varphi_\lambda\frac{\partial \xi^\lambda}{\partial x^\varkappa}\Big]d\xi$$
$$= \int \sqrt{\gamma}\, d\xi\Big(P^{\mu\nu}\frac{\partial \xi^\varrho}{\partial x^\mu}\frac{\partial \xi^\sigma}{\partial x^\nu}\,\delta\gamma_{\varrho\sigma} + 2\,P^{\mu\nu}\gamma_{\varrho\sigma}\frac{\partial \xi^\varrho}{\partial x^\mu}\frac{\partial\,\delta \xi^\sigma}{\partial x^\nu}$$
$$+ p^\varkappa\frac{\partial \xi^\lambda}{\partial x^\varkappa}\,\delta\varphi_\lambda + p^\varkappa\varphi_\lambda\frac{\partial\,\delta\xi^\lambda}{\partial x^\varkappa}\Big) \qquad (6)$$

nach Vertauschung der Reihenfolge von Variation und partieller Differentiation im zweiten und vierten Gliede. In diesen Gliedern werde nun die Differentiation nach den $x$ durch die nach den $\xi$ ersetzt:

$$\frac{\partial\,\delta\xi^\sigma}{\partial x^\nu} = \frac{\partial\,\delta\xi^\sigma}{\partial \xi^\tau}\cdot\frac{\partial \xi^\tau}{\partial x^\nu}. \qquad (7)$$

So erhält man aus Gleichung (6)

$$\delta J = \int \sqrt{\gamma}\, d\xi \Big( P^{\mu\nu} \frac{\partial \xi^\varrho}{\partial x^\mu} \frac{\partial \xi^\sigma}{\partial x^\nu} \delta \gamma_{\varrho\sigma} + 2\gamma_{\varrho\sigma} P^{\mu\nu} \frac{\partial \xi^\varrho}{\partial x^\mu} \frac{\partial \xi^\tau}{\partial x^\nu} \frac{\partial \delta \xi^\sigma}{\partial \xi^\tau}$$
$$+ p^\varkappa \frac{\partial \xi^\lambda}{\partial x^\varkappa} \delta \varphi_\lambda + \varphi_\lambda p^\varkappa \frac{\partial \xi^\tau}{\partial x^\varkappa} \frac{\partial \delta \xi^\lambda}{\partial \xi^\tau} \Big). \quad (8)$$

Nun gilt aber nach den umgekehrten* Transformationsregeln

$$P^{\mu\nu} \frac{\partial \xi^\varrho}{\partial x^\mu} \frac{\partial \xi^\sigma}{\partial x^\nu} = \Pi^{\varrho\sigma}, \quad p^\varkappa \frac{\partial \xi^\lambda}{\partial x^\varkappa} = \pi^\lambda. \quad (9)$$

Demnach liefert Gleichung (8)

$$\delta J = \int \sqrt{\gamma}\, d\xi \Big( \Pi^{\varrho\sigma} \delta \gamma_{\varrho\sigma} + 2\gamma_{\varrho\sigma} \Pi^{\varrho\tau} \frac{\partial \delta \xi^\sigma}{\partial \xi^\tau}$$
$$+ \pi^\lambda \delta \varphi_\lambda + \varphi_\lambda \pi^\tau \frac{\partial \delta \xi^\lambda}{\partial \xi^\tau} \Big). \quad (10)$$

Für $\gamma_{\varrho\sigma} \Pi^{\varrho\tau}$ kann noch $\Pi_\sigma^\tau$ geschrieben werden; dann werden die Ableitungen der Variationen durch partielle Integrationen beseitigt, wobei das Verschwinden der Randintegrale keine Beschränkung der Allgemeinheit bedeutet. Man erhält also

$$\delta J = \int \sqrt{\gamma}\, d\xi \Big( \Pi^{\varrho\sigma} \delta \gamma_{\varrho\sigma} - \frac{2}{\sqrt{\gamma}} \frac{\partial \sqrt{\gamma}\, \Pi_\sigma^\tau}{\partial \xi^\tau} \delta \xi^\sigma$$
$$+ \pi^\lambda \delta \varphi_\lambda - \frac{1}{\sqrt{\gamma}} \frac{\partial \sqrt{\gamma}\, \varphi_\lambda \pi^\tau}{\partial \xi^\tau} \delta \xi^\lambda \Big). \quad (11)$$

Nun kann es keinem Zweifel unterliegen, daß als Variationsindependenten bei dieser Koordinatentransformation die $\delta\xi$ zu wählen sind und nicht etwa die $\delta\gamma$ oder $\delta\varphi$. Diese sind vielmehr zu ersetzen durch

$$\delta \gamma_{\varrho\sigma} = \frac{\partial \gamma_{\varrho\sigma}}{\partial \xi^\lambda} \delta \xi^\lambda \quad \text{und} \quad \delta \varphi_\tau = \frac{\partial \varphi_\tau}{\partial \xi^\lambda} \delta \xi^\lambda.$$

Daraus aber erhält man nach Vertauschung einiger Zeiger

$$\delta J = \int \sqrt{\gamma}\, d\xi\, \delta \xi^\lambda \Big( \Pi^{\varrho\sigma} \frac{\partial \gamma_{\varrho\sigma}}{\partial \xi^\lambda} - \frac{2}{\sqrt{\gamma}} \frac{\partial \sqrt{\gamma}\, \Pi_\lambda^\tau}{\partial \xi^\tau}$$
$$+ \pi^\tau \frac{\partial \varphi_\tau}{\partial \xi^\lambda} - \frac{1}{\sqrt{\gamma}} \frac{\partial \sqrt{\gamma}\, \varphi_\lambda \pi^\tau}{\partial \xi^\tau} \Big). \quad (12)$$

---

* Umgekehrt in bezug auf die, die zu Gleichung (5) führen.

Soll nun $J$ eine Invariante in bezug auf Koordinatentransformation sein, so muß bei dieser $\delta J$ verschwinden. Wegen der Willkür in der Wahl der $\xi^\lambda$ und damit der $\delta \xi^\lambda$ bedeutet das aber, daß

$$\Pi^{\varrho\sigma}\frac{\partial \gamma_{\varrho\sigma}}{\partial \xi^\lambda} - \frac{2}{\sqrt{\gamma}}\frac{\partial \sqrt{\gamma}\,\Pi^\tau_\lambda}{\partial \xi^\tau} + \pi^\tau \frac{\partial \varphi_\tau}{\partial \xi^\lambda} - \frac{1}{\sqrt{\gamma}}\frac{\partial \sqrt{\gamma}\,\varphi_\lambda \pi^\tau}{\partial \xi^\tau} = 0 \qquad (13)$$

ist. Diese Gleichung kann noch etwas umgestaltet werden. Zunächst ist

$$\frac{\partial \gamma_{\varrho\sigma}}{\partial \xi^\lambda} = \begin{bmatrix}\varrho\lambda\\ \sigma\end{bmatrix} + \begin{bmatrix}\sigma\lambda\\ \varrho\end{bmatrix}$$

im System der $\xi$, also wegen der Symmetrie von $\Pi^{\varrho\sigma}$

$$\Pi^{\varrho\sigma}\frac{\partial \gamma_{\varrho\sigma}}{\partial \xi^\lambda} = 2\,\Pi^{\varrho\sigma}\begin{bmatrix}\varrho\lambda\\ \sigma\end{bmatrix} = 2\,\Pi^\tau_\sigma \begin{Bmatrix}\tau\lambda\\ \sigma\end{Bmatrix},$$

$$\Pi^{\varrho\sigma}\frac{\partial \gamma_{\varrho\sigma}}{\partial \xi^\lambda} - \frac{2}{\sqrt{\gamma}}\frac{\partial \sqrt{\gamma}\,\Pi^\tau_\lambda}{\partial \xi^\tau} = -\left[\frac{2}{\sqrt{\gamma}}\frac{\partial \sqrt{\gamma}\,\Pi^\tau_\lambda}{\partial \xi^\tau} - \Pi^\tau_\sigma\begin{Bmatrix}\tau\lambda\\ \sigma\end{Bmatrix}\right] = -2\,(\Pi^\tau_\lambda)_\tau,$$

wo der angehängte Zeiger die kovariante Differentiation bedeutet. Ferner ist

$$\pi^\tau\frac{\partial \varphi_\tau}{\partial \xi^\lambda} - \frac{1}{\sqrt{\gamma}}\frac{\partial \sqrt{\gamma}\,\varphi_\lambda \pi^\tau}{\partial \xi^\tau} = -\frac{\varphi_\lambda}{\sqrt{\gamma}}\frac{\partial \sqrt{\gamma}\,\pi^\tau}{\partial \xi^\tau} - \pi^\tau\left(\frac{\partial \varphi_\lambda}{\partial \xi^\tau} - \frac{\partial \varphi_\tau}{\partial \xi^\lambda}\right)$$
$$= -\varphi_\lambda(\pi^\tau)_\tau - \pi^\tau \varphi_{\lambda\tau},$$

worin $\varphi_{\lambda\tau}$ die (antisymmetrische) Rotation des Vektors $\varphi$ ist. Setzt man alles dieses in Gleichung (13) ein, so liefert diese nach Multiplikation mit $-1$:

$$2\,(\Pi^\tau_\lambda)_\tau + \varphi_\lambda(\pi^\tau)_\tau + \pi^\tau\varphi_{\lambda\tau} = 0. \qquad (14)$$

Dies sind die gesuchten Identitäten in ihrer kürzesten Gestalt. Sie gelten natürlich nicht nur im System der $\xi$, sondern entsprechend auch in dem der $x$:

$$2\,(P^\tau_\lambda)_\tau + f_\lambda(p^\tau)_\tau + p^\tau f_{\lambda\tau} = 0. \qquad (14\text{a})$$

Sind neben den $g_{\mu\nu}$ keine $f_\varkappa$ vorhanden, so reduzieren sie sich einfach auf

$$(P^\tau_\lambda)_\tau = 0. \qquad (14\text{b})$$

In ihrer vollen Form (14) oder (14a) stimmen sie mit den Weylschen Gleichungen [a. a. O., S. 118, Gleichung (17)] überein, wenn man seinen Ansatz für $\Gamma^\alpha_{\beta i}$ macht.

Schlußbemerkung. Zum Schluß sei noch das Verhalten der Gleichung (13) bei Abänderung der Eichung betrachtet. Dies ist natürlich davon abhängig, wie man die Änderung der $\varphi$ im Verhältnis zu den $\gamma$ festsetzt. Nimmt man mit Weyl an, daß

$$\varphi_\varkappa = f_\varkappa - \frac{\partial \lg \alpha}{\partial x^\varkappa} \text{ ist bei } \gamma_{\mu\nu} = \alpha\, g_{\mu\nu}$$

(die Wahl der gleichen Bezeichnung bei Eichänderung wie bei der Koordinatentransformation sei gestattet, obwohl beide voneinander unabhängig sind), so erhält man, da

$\sqrt{\gamma}\,\Pi^{\mu\nu} = \alpha^{-1}\sqrt{g}\,P^{\mu\nu},\ \sqrt{\gamma}\,\Pi_\nu^\mu = \sqrt{g}\,P_\nu^\mu$ [vgl. meine erwähnte Arbeit Gl. (6)],

$$\sqrt{\gamma} = \sqrt{g}\,\alpha^{n/2},\quad \sqrt{\gamma}\,\pi^\tau = \sqrt{g}\,p^\tau,$$

$$P^{\varrho\sigma}\alpha^{-1-\frac{n}{2}}\frac{\partial\,\alpha g_{\varrho\sigma}}{\partial\xi^\lambda} - \frac{2\alpha^{-\frac{n}{2}}}{\sqrt{g}}\frac{\partial\sqrt{g}\,P_\lambda^\tau}{\partial\xi^\tau}$$
$$+ p^\tau\alpha^{-\frac{n}{2}}\frac{\partial\left(f_\tau - \frac{\partial\lg\alpha}{\partial\xi^\tau}\right)}{\partial\xi^\lambda} - \frac{\alpha^{-\frac{n}{2}}}{\sqrt{g}}\frac{\partial\sqrt{g}\,p^\tau\left(f_\lambda - \frac{\partial\lg\alpha}{\partial\xi^\lambda}\right)}{\partial\xi^\tau}$$
$$= \alpha^{-\frac{n}{2}}\left[P^{\varrho\sigma}\frac{\partial g_{\varrho\sigma}}{\partial\xi^\lambda} - \frac{2}{\sqrt{g}}\frac{\partial\sqrt{g}\,P_\lambda^\tau}{\partial\xi^\tau} + p^\tau\frac{\partial f_\tau}{\partial\xi^\lambda} - \frac{1}{\sqrt{g}}\frac{\partial\sqrt{g}\,p^\tau f_\lambda}{\partial\xi^\tau}\right.$$
$$\left. + \frac{\partial\lg\alpha}{\partial\xi^\lambda}\left(P^{\varrho\sigma}g_{\varrho\sigma} + \frac{1}{\sqrt{g}}\frac{\partial\sqrt{g}\,p^\tau}{\partial\xi^\tau}\right)\right] = 0.$$

Das ist aber Gleichung (13) wieder im System der durch die Eichung veränderten $g_{\varrho\sigma}$ (wobei die Koordinaten $\xi$ erhalten bleiben), wenn der Faktor von $\frac{\partial\lg\alpha}{\partial\xi^\lambda}$ verschwindet:

$$P^{\varrho\sigma}g_{\varrho\sigma} + \frac{1}{\sqrt{g}}\frac{\partial\sqrt{g}\,p^\tau}{\partial\xi^\tau} = 0. \tag{15}$$

Diese Gleichung erhält man aber auch unmittelbar aus Gleichung (3), wenn man in dieser die Eichung ändert. Denn da nach Gleichung (3) (mit Benutzung griechischer Buchstaben)

$$\delta J = \int\sqrt{\gamma}\,(\Pi^{\mu\nu}\delta\gamma_{\mu\nu} + \pi^\varkappa\delta\varphi_\varkappa)\,d\xi$$

ist, so erhält man nach Umeichung

$$\delta J = \int\sqrt{g}\left[\alpha^{-1}P^{\mu\nu}\delta\,\alpha g_{\mu\nu} + p^\varkappa\delta\left(f_\varkappa - \frac{\partial\lg\alpha}{\partial\xi^\varkappa}\right)\right]d\xi$$
$$= \int\sqrt{g}\,[P^{\mu\nu}\delta g_{\mu\nu} + p^\varkappa\delta f_\varkappa]\,d\xi$$
$$+ \int\sqrt{g}\,d\xi\left(P^{\mu\nu}g_{\mu\nu}\delta\lg\alpha - p^\varkappa\frac{\partial\,\delta\lg\alpha}{\partial\xi^\varkappa}\right).$$

Das letzte Integral kann durch partielle Integration umgebildet werden in

$$\int\sqrt{g}\,d\xi\left(P^{\mu\nu}g_{\mu\nu} + \frac{1}{\sqrt{g}}\frac{\partial\sqrt{g}\,p^\varkappa}{\partial\xi^\varkappa}\right)\delta\lg\alpha,$$

woraus wegen der Willkür von $\delta \lg \alpha$ die Gleichung (15) folgt, die sich selbstverständlich auch bei Weyl findet [a. a. O., Gleichung (12) auf S. 115].

Die Weylsche Eichvorschrift für die Umeichung der $\varphi_\varkappa$ ist aber nicht etwa die einzige, bei der es stimmt, sondern das tut jede beliebige, so z. B.:

$$\varphi_\varkappa = \alpha^{\frac{1}{2}} f_\varkappa, \quad \text{wobei} \quad \pi^\varkappa \sqrt{\gamma} = \alpha^{-\frac{1}{2}} p^\varkappa \sqrt{g}$$

wird. Dabei führt Gleichung (13) auf

$$\alpha^{-\frac{n}{2}} \left[ P^{\varrho\sigma} \frac{\partial g_{\varrho\sigma}}{\partial \xi^\lambda} - \frac{2}{\sqrt{g}} \frac{\partial \sqrt{g} P^\tau_\lambda}{\partial \xi^\tau} + p^\tau \frac{\partial f_\tau}{\partial \xi^\lambda} - \frac{1}{\sqrt{g}} \frac{\partial \sqrt{g} p^\tau f_\lambda}{\partial \xi^\tau} \right.$$
$$\left. + \frac{\partial \lg \alpha}{\partial \xi^\lambda} \left( P^{\varrho\sigma} g_{\varrho\sigma} + \tfrac{1}{2} p^\tau f_\tau \right) \right] = 0$$

woraus

$$P^{\varrho\sigma} g_{\varrho\sigma} + \tfrac{1}{2} p^\tau f_\tau = 0 \tag{16}$$

folgt, was sich ebenfalls aus Gleichung (3) nach der abgeänderten Eichvorschrift ergibt, da jetzt

$$\int \sqrt{\gamma} \left( \Pi^{\mu\nu} \delta \gamma_{\mu\nu} + \pi^\varkappa \delta \varphi_\varkappa \right) d\xi$$

in

$$\int \sqrt{g} \left( \alpha^{-1} P^{\mu\nu} \delta \alpha g_{\mu\nu} + \alpha^{-\frac{1}{2}} p^\varkappa \delta \alpha^{\frac{1}{2}} f_\varkappa \right) d\xi$$
$$= \int \sqrt{g} \left( P^{\mu\nu} \delta g_{\mu\nu} + p^\varkappa \delta f_\varkappa \right) d\xi + \int \sqrt{g} \left( P^{\mu\nu} g_{\mu\nu} + \tfrac{1}{2} p^\varkappa f_\varkappa \right) \delta \lg \alpha \, d\xi$$

übergeht.

(die Wahl der gleichen Bezeichnung bei Eichänderung wie Koordinatentransformation sei gestattet, obwohl beide voneina hängig sind), so erhält man, da

$\sqrt{\gamma}\, \Pi^{\mu\nu} = \alpha^{-1} \sqrt{g}\, P^{\mu\nu}$, $\sqrt{\gamma}\, \Pi^{\mu}_{\nu} = \sqrt{g}\, P^{\mu}_{\nu}$ [vgl. meine erwähnte A

$$\sqrt{\gamma} = \sqrt{g}\, \alpha^{n/2}, \quad \sqrt{\gamma}\, \pi^{\tau} = \sqrt{g}\, p^{\tau},$$

$$P^{\varrho\sigma} \alpha^{-1-\frac{n}{2}} \frac{\partial\, \alpha\, g_{\varrho\sigma}}{\partial \xi^{\lambda}} - \frac{2\,\alpha^{-\frac{n}{2}}}{\sqrt{g}} \frac{\partial \sqrt{g}\, P^{\tau}_{\lambda}}{\partial \xi^{\tau}}$$

$$+ p^{\tau} \alpha^{-\frac{n}{2}} \frac{\partial \left(f_{\tau} - \frac{\partial \lg \alpha}{\partial \xi^{\tau}}\right)}{\partial \xi^{\lambda}} - \alpha^{-\frac{n}{2}} \frac{\partial \sqrt{g}\, \jmath}{\sqrt{g}}$$

$$= \alpha^{-\frac{n}{2}} \left[ P^{\varrho\sigma} \frac{\partial g_{\varrho\sigma}}{\partial \xi^{\lambda}} - \frac{2}{\sqrt{g}} \frac{\partial \sqrt{g}\, P^{\tau}_{\lambda}}{\partial \xi^{\tau}} + p^{\tau} \frac{\partial f_{\tau}}{\partial \xi^{\lambda}} - \frac{1}{\sqrt{g}} \frac{\partial \sqrt{g}\, p^{\tau}}{\partial \xi^{\tau}} \right.$$

$$\left. + \frac{\partial \lg \alpha}{\partial \xi^{\lambda}} \left( P^{\varrho\sigma} g_{\varrho\sigma} + \frac{1}{\,} \right. \right.$$

Das ist aber Gleichung (13) wieder im System der veränderten $g_{\varrho\sigma}$ (wobei die Koordinaten $\xi$ erhalten Faktor von $\frac{\partial \lg \alpha}{\partial \xi^{\lambda}}$ verschwindet:

$$P^{\varrho\sigma} g_{\varrho\sigma} + \frac{1}{\sqrt{g}} \frac{\partial \sqrt{g}\, p^{\tau}}{\partial \xi^{\tau}} = 0.$$

Diese Gleichung erhält man aber auch unmittel wenn man in dieser die Eichung ändert. Denn (mit Benutzung griechischer Buchstaben)

$$\delta J = \int \sqrt{\gamma}\, (\Pi^{\mu\nu} \delta \gamma_{\mu\nu} + \pi^{\varkappa} \delta \varphi$$

ist, so erhält man nach Umeichung

$$\delta J = \int \sqrt{g} \left[ \alpha^{-1} P^{\mu\nu} \delta\, \alpha\, g_{\mu\nu} + p^{\varkappa} \delta \left( f_{\varkappa} \right. \right.$$

$$= \int \sqrt{g}\, [P^{\mu\nu} \delta g_{\mu\nu} + p^{\varkappa} \delta f_{\varkappa}]\, d\xi$$

$$+ \int \sqrt{g}\, d\xi \Big( P$$

Das letzte Integral kann durch parti werden in

$$\int \sqrt{g}\, d\xi \left( P^{\mu\nu} g_{\mu\nu} + \frac{1}{\sqrt{g}} \frac{\partial \sqrt{\,}}{\partial} \right.$$

ıne
ıem
für
Ions
esten
6 auf
ıfache
rd die
ınd 10

ıeit, die
ın Blick
ınglichen
heorien **

den werden
ektronengas
tzt bei der
ie Weglänge
$= l(v)$. In
er Temperatur
erden. Ferner
früher als un-
ktronen galten,

daß die Quanten-
ichtverständlicher
tet werden können.
bzählung gefordert.
ıan von einer dieser
Hinsicht die Wellen-

Foundation.
ıngaben findet sich bei

## Zur elektrolytischen Leitung fester Stoffe.

Erwiderung auf die Bemerkung des Herrn A. Reis*.

Von **E. Friederich** in Berlin.

(Eingegangen am 3. März. 1928.)

Der Verfasser sieht sich durch die Gegenbemerkung des Herrn A. Reis genötigt, ausführlicher darauf hinzuweisen, daß der Verfasser den überragenden Einfluß der Wertigkeit der Ionen im Gitter für Eigenschaften, wie z. B. die elektrolytische Leitfähigkeit, zuerst betont und hierfür eine eingehende Erklärung und Begründung gegeben hat**. Auch den Verfasser hatte, ebenso wie C. Tubandt und H. Reinhold***, der ja seit dieser Zeit kaum vermehrte Tatsachenstoff nicht zur Aufstellung einer Regel veranlassen können, aber eine solche schien ihm, wie ausführlich dargelegt wurde, eine sehr starke Stütze zu finden in den inzwischen erkannten Gesetzmäßigkeiten, die den Zusammenhalt der Gitter mehrwertiger Ionen und Atome von der Formel *AB* beherrschen, wofür der Verfasser zuerst zahlenmäßige, auf Meßergebnisse eigener Versuche gegründete Belege und einen mit den Tatsachen und den Gittertheorien in ungefährer Übereinstimmung befindlichen ersten Näherungsausdruck angegeben hat**. Diese Gesetzmäßigkeit umfaßt alle bisher bekannt gewordenen Beispiele der elektrolytischen Leitung fester Stoffe, und ihr kann sich auch Herr Reis in seiner Abhandlung**** nicht verschließen, kommt er doch nach dem Versagen seines Versuchs, die Erscheinungen durch die Ionendeformation zu erklären, gerade bei dem entscheidenden Beispiel der Anionenleitfähigkeit der Verbindungen von der Art des $PbCl_2$ — nach Berichtigung seiner Werte durch Herrn Fajans —, selbst auf die vom Verfasser zuerst angegebene Erklärung und Rangordnung, nach der bei der elektrolytischen Leitung der Wertigkeit der Ionen im Gitter bei weitem der größte Einfluß zukommt.

* ZS. f. Phys. **46**, 444, 1928; **45**, 449, 1927. — ** ZS. f. Elektrochem. **32**, 576, 1926. — *** Ebenda **31**, 85, Z. 1—3, 1925. — **** ZS. f. Phys. **44**, 353, 1927.

## Zur elektrolytischen Leitung fester Stoffe.

(Erwiderung auf die Bemerkung des Herrn E. Friederich.)

Von **A. Reis** in Karlsruhe.

(Eingegangen am 19. März 1928.)

Ich halte es für unnötig, die Darstellung des Herrn Friederich, die ausschließlich Prioritätsansprüchen gewidmet ist und nichts Neues enthält, nochmals zu widerlegen und begnüge mich mit der Erklärung, daß ich an meiner früheren Stellungnahme unverändert festhalte.



# Zu Herrn A. Unsölds Erwiderung.

Von **Wilhelm Anderson** in Dorpat.

(Eingegangen am 21. März 1928.)

Die schon früher vom Verfasser geäußerte Meinung, daß Unsölds Chromosphäre unmöglich durch selektiven Strahlungsdruck getragen werden kann, wird aufrechterhalten. Außerdem wird folgender neuer Einwand erhoben: wenn in der Chromosphäre der Partialdruck der freien Elektronen $10^{-6}$ Atm. betragen sollte, wie es Unsöld annimmt, so müßte die Chromosphäre (außer dem Linienspektrum) noch ein kontinuierliches Spektrum zeigen, und zwar ein so intensives, wie es mit der Beobachtung unvereinbar ist.

Vor kurzem habe ich gezeigt, daß der selektive Strahlungsdruck viel zu gering ist, um Unsölds Chromosphäre zu tragen. Dabei berief ich mich auf die Berechnungen von R. H. Fowler und E. A. Milne. Nun erwidert Herr Unsöld, daß seine Theorie mit jeder Masse der Chromosphäre verträglich sei. Mein andersartiges Ergebnis rühre daher, daß ich die „Restintensität" in der Mitte der Linie als noch nicht weggestreute Photosphärenstrahlung ansehe *.

Dieser Einwand ist nicht richtig: in der oben erwähnten Berechnung wird gerade angenommen, daß die für den selektiven Strahlungsdruck in Betracht kommenden $6 \cdot 10^7$ Erg cm$^{-2}$ sec$^{-1}$ von der Chromosphäre vollständig absorbiert und zerstreut werden. Trotzdem erweist sich der selektive Strahlungsdruck als viel zu klein, um Unsölds Chromosphäre tragen zu können.

Inzwischen hat E. A. Milne einen neuen Artikel veröffentlicht, wo er gegen Unsölds Theorie denselben Einwand erhebt, wie auch ich **. Außerdem weist Milne darauf hin, daß Unsöld die Chromosphäre mit der „umkehrenden Schicht" verwechselt.

Ich möchte hier noch einen neuen Einwand gegen Unsölds Theorie erheben. Wenn nämlich der Partialdruck der freien Elektronen in der Chromosphäre $10^{-6}$ Atm. betragen sollte (wie es Unsöld in seinem neuen Artikel annimmt), so müßte dies ein so intensives kontinuierliches Spektrum ergeben, wie es allen Beobachtungen widerspricht. In meinem

* ZS. f. Phys. **46**, Fußnote von S. 765, 1928.

** Monthly Notices Roy. Astr. Soc. **88**, 188—202, 1928. In diesem Artikel erklärt Milne u. a. die Anwendung von Sahas Formel auf die Chromosphäre (wie es Unsöld getan hat) für unzulässig und setzt den Partialdruck des Elektronengases etwa $10^{-13}$ Atm. gleich. Ich habe aber schon in meinem vorigen Artikel erwähnt (ZS. f. Phys. **46**, 447, 1928), daß ein so niedriger Druck mit den Berechnungen von J. Woltjer unvereinbar ist.

vorigen Artikel habe ich erwähnt, daß der Partialdruck der freien Elektronen in der inneren Korona von der Größenordnung $10^{-11}$ Atm. sein muß *. Das kontinuierliche Chromosphärenspektrum müßte also viele tausend Male intensiver sein als dasjenige der inneren Korona. H. Deslandres sagt: „La chromosphère présente aussi peut-être un spectre continu; mais, sur ce point, il est difficile de décider, puisque la lumière de la chromosphère traverse la couronne“ **. Daraus folgt, daß das kontinuierliche Chromosphärenspektrum nicht sehr viel intensiver sein kann, als das kontinuierliche Koronaspektrum: sonst würde letzteres die Beobachtung des ersteren nicht so stören.

* ZS. f. Phys. **46**, 447, 1928.
** C. R. **142**, 741 f., 1906.

## Berichtigung

zu der Arbeit von B. N. Finkelstein und G. E. Horowitz: Über die Energie des He-Atoms und des positiven $H_2$-Ions im Normalzustande *.

Der Satz: In Wirklichkeit ... erhalten, S. 119, Zeile 11 bis 14 muß lauten: In Wirklichkeit aber ist in diesem Falle der Grenzübergang nur für das negative Wasserstoffmolekül-Ion ($H_2^-$), aber in keinerlei Weise für das Heliumatom geeignet.

* ZS. f. Phys. **48**, 118—122, 1928.

## Berichtigung zu meiner Arbeit: „Über die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten bei Gasen und Dämpfen“. I*.

Von **H. A. Stuart** in Königsberg i. Pr.

(Eingegangen am 5. April 1928.)

In der Anmerkung auf S. 474 muß an Stelle von „Anisotropie der Bindung“ „anharmonische Bindung“ stehen. In der Formel auf S. 472 muß auf der rechten Seite an Stelle von „$\varepsilon - 1$“ „$\varepsilon - 1 \cdot \frac{M}{\varrho}$“ stehen und ebenso müssen auf S. 477 die Formeln lauten:

$$\gamma' = \frac{1}{4\pi N} \cdot \sum_i \frac{C_i}{\nu_i^2} \quad \text{und} \quad \gamma_i' = \frac{e^2 \cdot p_i}{4\pi^2 \cdot m \cdot \nu_i^2}.$$

* ZS. f. Phys. **47**, 457, 1928.

# Elektrische Leitfähigkeit auf Grund der Wellenmechanik.

Von **William V. Houston** * in München.

(Eingegangen am 21. März 1928.)

**In § 1 und 2 wird gezeigt, daß die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit eine unmittelbare Folgerung aus der Wellenauffassung der Elektronen ist. Zu diesem Zwecke wird die Interferenz der Elektronenwellen untersucht. In § 3 ist die für die weiteren Rechnungen nötige Annahme über den Potentialverlauf eines Ions dargestellt. § 4 und 5 geben die Berechnung der Leitfähigkeit selbst für festen und flüssigen Zustand. Die Druckabhängigkeit der Leitfähigkeit wird in § 6 auf die elastischen Konstanten des Metalls zurückgeführt. In § 7 wird eine einfache qualitative Erklärung der Matthiessenschen Regel gegeben. In § 8 wird die Richtungsabhängigkeit der Leitfähigkeit in Kristallen abgeleitet. § 9 und 10 endlich behandeln die Thermokraft.**

Obgleich die klassische Theorie der metallischen Leitfähigkeit, die auf der Vorstellung des Elektronengases beruht, auf den ersten Blick sehr befriedigend scheint, so weist sie doch — in ihrer ursprünglichen Form — Unzulänglichkeiten auf, die zu mannigfachen neuen Theorien** der Leitfähigkeit Anlaß gegeben haben.

Daß viele von jenen prinzipiellen Schwierigkeiten überwunden werden können, wenn man die Fermi-Diracsche Statistik auf das Elektronengas anwendet, hat kürzlich Sommerfeld*** gezeigt. Er setzt bei der Wechselwirkung zwischen Metallionen und Elektronen die freie Weglänge als eine willkürliche Funktion der Geschwindigkeit an: $l = l\,(v)$. In dieser Arbeit soll die Abhängigkeit der Funktion $l\,(v)$ von der Temperatur des Metalls auf Grund der Wellenmechanik berechnet werden. Ferner wird gezeigt, daß viele experimentelle Tatsachen, die früher als unüberwindliche Schwierigkeiten der Theorie der freien Elektronen galten, ohne neue Annahmen erklärt werden.

§ 1. Es ist von Schrödinger**** gezeigt worden, daß die Quantenstatistiken (Bose-Einstein und Fermi-Dirac) in leichtverständlicher Weise aus der Wellenauffassung der Elektronen abgeleitet werden können. Durch diese Auffassung wird eine besondere Art der Abzählung gefordert. Um konsequent zu sein, ist es deshalb nötig, wenn man von einer dieser Quantenstatistiken Gebrauch macht, auch in anderer Hinsicht die Wellen-

---

* Fellow of the John Simon Guggenheim Memorial Foundation.

** Ein Überblick über diese Theorien mit Literaturangaben findet sich bei E. Grüneisen, Handb. d. Phys., Bd. XIII.

*** A. Sommerfeld, ZS. f. Phys. **47**, 1, 1928.

**** E. Schrödinger, Phys. ZS. **27**, 95, 1926.

natur des Elektrons zu berücksichtigen. Nach Schrödinger wird jedes Elektron durch eine Eigenschwingung dargestellt, und zwar, wenn man die Fermistatistik zugrunde legt, kann eine Eigenschwingung nur ein einzelnes Elektron darstellen. Dieses Elektron erstreckt sich dann durch das ganze Metallstück und wird deshalb an jedem Metallion gestreut. Um der Wirkung aller Ionen Rechnung zu tragen, müssen wir die Interferenz der von verschiedenen Ionen gebeugten Wellen betrachten. Dies ist der wesentliche Punkt dieser Arbeit. Wenn ein Elektron als Welle aufgefaßt werden soll, so muß man Interferenzphänome in Betracht ziehen. Das können wir auf folgende Weise tun.

Jede Eigenschwingung oder stehende Welle spaltet sich in eine Anzahl von fortschreitenden Wellen, die, genau wie bei Röntgenstrahlen, von dem Kristallgitter gebeugt werden. Aber die Wellenlängen von praktisch allen Elektronen sind größer als die Gitterkonstante*, und es findet deshalb keine Beugung in seitlichen Richtungen statt, wenn die Gitterpunkte (Metallionen) in Ruhe sind. D. h. die Elektronen bewegen sich ohne Streuung und haben eine unendlich große freie Weglänge**. Wenn aber die Ionen nicht in Ruhe sind, d. h. wenn sie eine Temperaturbewegung haben, ist die Wahrscheinlichkeit für die vollständige Auslöschung infolge Interferenz für jede Richtung viel geringer. Es ist klar, daß dann die Bewegung eines Elektrons durch die Temperaturbewegung der Ionen begrenzt wird, und folglich der Widerstand mit der Temperatur steigt.

Man sieht auch, daß die Beugung durch die Temperaturbewegung anisotrop wird, wenn die Ionen anisotrop gebunden sind. Das erklärt das elektrische Verhalten von anisotropen Einkristallen. Diese enge Verbindung zwischen der Bewegung der freien Elektronen und der Temperaturbewegung der Metallionen gibt die Deutung für eine Reihe von Tatsachen, die zuerst ganz rätselhaft scheinen mögen.

Wir werden zunächst die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit näher betrachten.

§ 2. Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit. Mit Lorentz*** schreiben wir die Elektronenverteilung in der Form

$$f(\xi, \eta, \zeta) = f_0(v) + \xi\chi(v), \tag{1}$$

* Über die Größe der Wellenlänge vgl. A. Sommerfeld, l. c., S. 17.

** Dies scheint nicht in Zusammenhang zu stehen mit dem Phänomen der Supraleitfähigkeit, da der charakteristische plötzliche Sprung dieses Effektes fehlt.

*** H. A. Lorentz, Theory of Electrons, S. 267 ff.

wenn ein Strom in der $x$-Richtung fließt. Dabei ist $f(\xi, \eta, \zeta)$ die Anzahl der Elektronen, deren Geschwindigkeitskomponenten zwischen $\xi$ und $\xi + d\xi$, $\eta$ und $\eta + d\eta$, und $\zeta$ und $\zeta + d\zeta$ liegen. $f_0(v)$ ist die Verteilung ohne Strom und ist natürlich eine Funktion von $v$ allein, wo $v = (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)^{1/2}$. Wir brauchen dafür die Fermische Verteilung

$$f_0(v) = \frac{m^3}{h^3} \frac{1}{\frac{1}{A} e^{\frac{m v^2}{2 k T}} + 1} d\xi\, d\eta\, d\zeta. \tag{1a}$$

Der Strom ist dann gegeben durch

$$I = e \iiint \xi f(\xi, \eta, \zeta)\, d\xi\, d\eta\, d\zeta = \frac{4\pi}{3} e \int_0^\infty v^4 \chi(v)\, dv. \tag{2}$$

Wir können die Funktion $\chi(v)$ bestimmen durch die Bedingung der Stationarität. Diese Bedingung lautet, wenn $F$ die Feldstärke in der $x$-Richtung ist:

$$\frac{df}{dt} = \frac{eF}{m} \frac{\partial f}{\partial \xi} + \xi \frac{\partial f}{\partial x} - (n_a - n_e) = 0, \tag{3}$$

wo $n_e$ und $n_a$ beziehentlich die Anzahlen der Elektronen sind, die in den Geschwindigkeitsbereich $\xi$, $\eta$, $\zeta$ eintreten bzw. ihn verlassen. Unsere Aufgabe ist es, die Zahlen $n_e$ und $n_a$ zu berechnen unter Berücksichtigung der Interferenz der Elektronenwellen. Offenbar ist

$$n_a = 8 f(\xi, \eta, \zeta) \int S \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi. \tag{4}$$

Der Faktor 8 ist notwendig, weil (vgl. § 4) wir für jede Eigenschwingung acht fortschreitende Wellen haben. $S$ ist die Anzahl der Elektronen, die in der Richtung $\vartheta$ und $\varphi$ gestreut wird, im Verhältnis zu den einfallenden Elektronen. Die Integration ist über die Einheitskugel zu erstrecken, damit wir alle Elektronen erfassen, welche eine Richtungsänderung erleiden ohne Energieänderung*. Ebenso haben wir

$$n_e = 8 \int f(\xi', \eta', \zeta')\, S \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi, \tag{5}$$

wo die Integration über die Einheitskugel alle Elektronen mit den Geschwindigkeitskomponenten $\xi'$, $\eta'$, $\zeta'$ umfaßt, die in die ursprüngliche Richtung hineingebeugt werden können. Aus (1), (3), (4) und (5) folgt

$$-8\chi(v) \int (\xi' - \xi)\, S \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi = \frac{eF}{m} \frac{\partial f}{\partial \xi} + \xi \frac{\partial f}{\partial x}. \tag{6}$$

* Wir betrachten nur die elastischen Stöße. Sie sind wegen der kleinen Elektronengeschwindigkeiten praktisch die einzig vorkommenden. Dabei sind auch Geschwindigkeitsänderungen infolge eines „Dopplereffektes" vernachlässigt.

Um $S$ zu bestimmen, wenden wir auf diese de Broglie-Wellen die Formeln an, die Debye* und Waller** für die Interferenz von Röntgenstrahlen berechnet haben. Danach haben wir

$$S = S_1 \mathfrak{N} (1 - e^{-2M}). \tag{7}$$

$S_1$ ist die Beugung an einem einzelnen Ion, $\mathfrak{N}$ ist die Gesamtzahl der Atome im Metall, und

$$M = P (\cos \vartheta - 1),$$

wobei

$$P = \frac{3}{\lambda^2} \frac{h^2}{k} \frac{L}{A \Theta} \frac{1}{x^2} \int_0^x \frac{\xi \, d \xi}{e^\xi - 1}. \tag{8}$$

In Gleichung (8) ist $L$ die Loschmidtsche Zahl, $A$ das Atomgewicht, $\Theta$ die charakteristische Temperatur des Metalls, und $x = \Theta / T$. Mit

$$\lambda = \frac{h}{m v}, \quad \Phi(x) = \frac{1}{x^2} \int_0^x \frac{\xi \, d \xi}{e^\xi - 1}$$

folgt aus (8)

$$P = \frac{3 m^2 v^2}{k A \Theta} L \Phi(x). \tag{8a}$$

Wenn wir (7) in (6) einsetzen, so kommt

$$- 8 \chi(v) \mathfrak{N} \int (\xi' - \xi) S_1 (1 - e^{-2M}) \sin \vartheta \, d \vartheta \, d \varphi = \frac{e F}{m} \frac{\partial f}{\partial \xi} + \xi \frac{\partial f}{\partial x}. \tag{9}$$

Für nicht zu hohe Temperaturen ist $M \ll 1$, so daß wir die Exponentialfunktion entwickeln und $P^2$ und höhere Potenzen vernachlässigen können. Daher kommt

$$- 16 \chi(v) \mathfrak{N} P \int S_1 (\cos \vartheta - 1)(\xi' - \xi) \sin \vartheta \, d \vartheta \, d \varphi = \frac{e F}{m} \frac{\partial f}{\partial \xi} + \xi \frac{\partial f}{\partial x}. \tag{10}$$

Durch diese Gleichung ist $\chi(v)$ bestimmt, wenn die Integration linker Hand ausgeführt wird. Da dies aber nur unter speziellen Annahmen möglich ist, die wir vorläufig vermeiden möchten, denken wir uns den durch (10) gegebenen Wert von $\chi(v)$, der $P$ im Nenner hat, in (2) eingesetzt. Bei der in (2) vorgeschriebenen Integration nach $v$ fällt die

---

* P. Debye, Ann. d. Phys. 43, 49, 1914.

** I. Waller, ebenda 83, 153, 1927. Der Faktor 2 im Exponenten kommt bei Waller vor, während der Wert von $M$ von Debye angegeben wurde. Da hier keine Maxima der Intensität infolge Interferenz vorkommen, dürfen wir die Änderungen in (8), die in späteren Arbeiten vorgeschlagen wurden, unberücksichtigt lassen.

Temperatur $T$ heraus*, außer in dem Nenner $P$. Infolgedessen wird $I$ und damit auch $\sigma = I/F$ umgekehrt proportional mit $P$, der Widerstand $W$, also direkt proportional mit $P$:

$$W \sim P \sim \frac{1}{\Theta}\Phi(x). \tag{11}$$

(Vgl. 8a.) Für $T \gg \Theta$ (oder $x \ll 1$) haben wir nach (8)

$$\Phi(x) = \frac{1}{x^2}\int_0^x \frac{\xi\, d\xi}{e^\xi - 1} = \frac{T}{\Theta}. \tag{12}$$

Das ist die wohlbekannte Proportionalität von Widerstand und absoluter Temperatur**. Für $T \ll \Theta$ (oder $x \gg 1$) kommt

$$\Phi(x) = \text{const}\, \frac{T^2}{\Theta^2}. \tag{12a}$$

Durch diese Proportionalität mit $T^2$ werden die Beobachtungstatsachen nicht so gut wiedergegeben wie durch Grüneisens*** empirische Funktionen von $\Theta$ und $T$. Doch zeigt Tabelle 1, daß $\Phi(x)$ für einen bedeutenden Temperaturbereich gute Übereinstimmung liefert. In der Tabelle ist $\varrho$ das Verhältnis der Widerstände bei der links angegebenen Temperatur und 0° C. Die beobachteten Werte sind aus Grüneisens**** Artikel im Handbuch der Physik entnommen.

Tabelle 1.

| Gold $\Theta = 168$ | | | | Platin $\Theta = 228$ | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $T$ | $x$ | ber. | beob. | $T$ | $x$ | ber. | beob. |
| 20 | 8,40 | 0,017 | 0,008 | 20 | 11,4 | 0,013 | 0,006 |
| 68 | 2,47 | 0,160 | 0,177 | — | — | — | — |
| 90 | 1,87 | 0,241 | 0,270 | 90 | 2,53 | 0,219 | 0,244 |
| 169 | 1,00 | 0,56 | 0,592 | 195 | 1,17 | 0,655 | 0,695 |
| 273 | 0,615 | 1,00 | 1,00 | 273 | 0,835 | 1,00 | 1,00 |
| 373 | 0,450 | 1,42 | 1,40 | 373 | 0,611 | 1,43 | 1,40 |
| 573 | 0,293 | 2,26 | 2,24 | 573 | 0,398 | 2,34 | 2,14 |
| 773 | 0,217 | 3,14 | 3,16 | 773 | 0,295 | 3,24 | 2,85 |

* Dies entspricht dem Umstand, daß in der Sommerfeldschen Gleichung für $\sigma$, siehe unten Gleichung (27), alle Faktoren von der Temperatur unabhängig werden, mit Ausnahme der freien Weglänge $l(v)$; in der Tat werden wir später sehen, daß unser $P$ die Temperaturabhängigkeit der freien Weglänge, Gleichung (26) unten, liefert.

** Dichteveränderungen bewirken neben diesem direkten einen sehr geringen sekundären Temperatureffekt.

*** E. Grüneisen, Verh. d. D. Phys. Ges. **20**, 36, 1918.

**** Handb. d. Phys., Bd. XIII.

Die Temperaturabhängigkeit kommt also zwanglos aus einer konsequenten Betrachtung der Wellennatur des Elektrons heraus ohne irgendwelche besondere Annahmen.

§ 3. Beugung der Elektronen an einem Metallion. Für eine Abschätzung der Größenordnung der Leitfähigkeit muß man über den Potentialverlauf eines Metallions eine Annahme machen. Die folgenden Rechnungen hängen von dieser Annahme ab und wir können daher nur eine größenordnungsmäßige Übereinstimmung mit den Beobachtungen erwarten.

Das Feld kann nicht als ein Coulombfeld behandelt werden, da es infolge der Ladungen der freien Elektronen verschwindet in Entfernungen, die von derselben Größenordnung wie die Gitterabstände sind. Wir machen daher den Ansatz

$$U = \frac{Ze}{r} e^{-r/b}. \tag{13}$$

$Ze$ ist die Ladung eines Ions und $b$ ist eine Konstante, die für die Ausdehnung des Ions maßgebend ist. Wenn wir zu $U$ das Potential $\frac{e}{2b} e^{-r/b}$ hinzufügen, so wird $U$ genau das Potential eines neutralen Wasserstoffatoms, wenn wir $Z = 1$ und $b = a_1/2$ setzen. Durch den Vergleich mit dem Wasserstoffatom erhalten wir eine Abschätzung für den Wert von $b$. In festem Wasserstoff beträgt der Abstand zweier Atome ungefähr 3 Å oder 12 mal $a_1/2$. Andererseits haben Unsöld* und Burrau** gezeigt, daß die beiden Atome eines Wasserstoffmoleküls einen Abstand haben, der zwischen $a_1$ und $2a_1$ liegt, oder 4 mal $a_1/2$. Es ist daher vernünftig, für $b$ einen Wert zwischen diesen beiden anzunehmen. Deshalb setzen wir $b$ gleich $1/6$ des Atomabstands im Kristall.

Die beiden Annahmen über die Form des Feldes und über den Wert von $b$ sind nur als vorläufig anzusehen. Doch scheint es, daß Gleichung (13) bei passender Wahl von $b$ eine gute Annäherung darstellt***. Wentzel**** fand bei Benutzung des Ansatzes (13), daß der gestreute Strom in der Richtung, welche den Winkel $\vartheta$ mit der Einfallsrichtung bildet, gegeben ist durch

$$S_1 = \frac{S_0 Q}{\left(\sin^2 \frac{\vartheta}{2} + c\right)^2}, \tag{14}$$

* A. Unsöld, ZS. f. Phys. **43**, 563, 1926.

** Ø. Burrau, Det Kgl. Danske Vid. Selskab. Math. fys. Medd. **7**, 14, 1927.

*** (13) stellt natürlich nicht das Feld eines einzelnen Ions dar, sondern gibt die Gesamtwirkung eines Ions und der umgebenden freien Elektronen.

**** G. Wentzel, ZS. f. Phys. **40**, 590, 1926.

wobei
$$c = \frac{h^2}{16\pi^2 m^2 v^2 b^2} = \left(\frac{\lambda}{4\pi b}\right)^2$$
und
$$Q = \left(\frac{Ze^2}{2mv^2}\right)^2.$$

$S_0$ ist der einfallende Strom. Dies ist natürlich nur eine sehr grobe Näherung.

§ 4. Normierung der $\psi$-Funktion. Da jede Eigenschwingung nur ein Elektron darstellt, ist die Normierung gegeben durch

$$\int \psi \tilde{\psi} = 1, \tag{15}$$

wobei die Integration über das ganze Metallvolumen zu erstrecken ist. Die Schrödingergleichung, der die $\psi$-Funktion genügen muß, ist

$$\Delta\psi + \frac{4\pi^2 m^2 v^2}{h^2}\psi = 0. \tag{16}$$

Wenn $\psi$ an den Grenzflächen eines rechtwinkligen Parallelepipeds mit den Kanten $a_1$, $a_2$, $a_3$ verschwindet, so wird die Gleichung (16) gelöst durch

$$\psi = a \sin\left(\frac{l_1\pi}{a_1}x\right)\sin\left(\frac{l_2\pi}{a_2}y\right)\sin\left(\frac{l_3\pi}{a_3}z\right), \tag{17}$$

wobei $l_1$, $l_2$, $l_3$ ganze Zahlen sind, die der Beziehung

$$\frac{l_1^2}{a_1^2} + \frac{l_2^2}{a_2^2} + \frac{l_3^2}{a_3^2} = \frac{4m^2v^2}{h^2} \tag{18}$$

genügen. Gehen wir mit (17) in (15) ein, so ergibt sich

$$a = \sqrt{\frac{8}{V}},$$

wo $V$ das Volumen des Metallstücks ist. Dann können wir (17) schreiben

$$\begin{aligned}\psi = \frac{i}{\sqrt{8V}}\Big\{ & e^{-i\pi\left(\frac{l_1x}{a_1}+\frac{l_2y}{a_2}+\frac{l_3z}{a_3}\right)} - e^{i\pi\left(\frac{l_1x}{a_1}+\frac{l_2y}{a_2}+\frac{l_3z}{a_3}\right)}\\ &+ e^{-i\pi\left(\frac{l_1x}{a_1}-\frac{l_2y}{a_2}-\frac{l_3z}{a_3}\right)} - e^{i\pi\left(\frac{l_1x}{a_1}-\frac{l_2y}{a_2}-\frac{l_3z}{a_3}\right)}\\ &+ e^{+i\pi\left(\frac{l_1x}{a_1}+\frac{l_2y}{a_2}-\frac{l_3z}{a_3}\right)} - e^{-i\pi\left(\frac{l_1x}{a_1}+\frac{l_2y}{a_2}-\frac{l_3z}{a_3}\right)}\\ &+ e^{i\pi\left(\frac{l_1x}{a_1}-\frac{l_2y}{a_2}+\frac{l_3z}{a_3}\right)} - e^{-i\pi\left(\frac{l_1x}{a_1}-\frac{l_2y}{a_2}+\frac{l_3z}{a_3}\right)}\Big\}.\end{aligned} \tag{19}$$

Wir haben die stehende Welle in acht fortschreitende Wellen zerlegt. Jede von diesen stellt einen Elektronenstrom dar von der Dichte*

$$S_0 = \frac{h}{4\pi m i}\{\psi \operatorname{grad}\tilde{\psi} - \tilde{\psi}\operatorname{grad}\psi\} = \frac{v}{8V}. \tag{20}$$

* Max Born, ZS. f. Phys. 38, 803, 1926.

Die Anzahl der Ströme ist das Achtfache der durch (1 a) gegebenen Anzahl der verschiedenen Eigenschwingungen.

§ 5. Elektrische Leitfähigkeit. Jetzt können wir das Integral in (10) berechnen. Nach (20) und (14) haben wir

$$S_1 = \frac{Q v}{8 V} \frac{1}{\left(\sin^2 \frac{\vartheta}{2} + c\right)^2}. \tag{21}$$

Wir wählen unser Polarkoordinatensystem $\vartheta$, $\varphi$ so, daß die Geschwindigkeitsrichtung durch $\vartheta = 0$ gegeben ist. Im Anhang wird gezeigt, daß für diesen Fall

$$(\xi' - \xi) = \xi\left(\cos\vartheta - 1 - \sqrt{\frac{v^2}{\xi^2} - 1}\,\sin\vartheta\cos\varphi\right). \tag{22}$$

Wir setzen (21) und (22) in (10) ein und integrieren über $\varphi$. Das gibt

$$-4\pi\chi(v) P Q \mathfrak{n} v \int\limits_0^\pi \frac{(\cos\vartheta - 1)^2}{\left(\sin^2\frac{\vartheta}{2} + c\right)^2} \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi = \frac{eF}{m}\frac{1}{\xi}\frac{\partial f}{\partial \xi} + \frac{\partial f}{\partial x}, \tag{23}$$

wo $\mathfrak{n} = \frac{\mathfrak{N}}{V}$ die Anzahl der Atome in der Volumeneinheit ist. Offensichtlich ist auch, wenn $d$ die Dichte bedeutet,

$$\mathfrak{n} = \frac{L d}{A}. \tag{23a}$$

In den Ableitungen auf der rechten Seite von (23) können wir $f$ durch $f_0$ ersetzen. Ist $u = \sin^2 \frac{\vartheta}{2}$, so wird (22)

$$-32\pi P Q \mathfrak{n} v \chi(v) H(c) = \frac{eF}{m}\frac{1}{v}\frac{\partial f_0}{\partial v} + \frac{\partial f_0}{\partial x}, \tag{23b}$$

wo

$$H(c) = \int\limits_0^1 \frac{u^2\, du}{(u + c)^2} = \frac{1 + 2c}{1 + c} - 2c \log\frac{1 + c}{c}. \tag{24a}$$

Wir werden später brauchen

$$\frac{\partial H}{\partial c} = -2\int\limits_0^1 \frac{u^2\, du}{(u + c)^3} = \frac{3 + 2c}{(1 + c)^2} - 2\log\frac{1 + c}{c}, \tag{24b}$$

das ersichtlich negativ ist, und

$$\frac{\partial^2 H}{\partial c^2} = C\int\limits_0^1 \frac{u^2\, du}{(u + c)^4} = \frac{2}{c(1 + c)^3}. \tag{24c}$$

Gleichung (23b) gibt für $\chi(v)$

$$\chi(v) = -\frac{1}{32\pi P Q \mathfrak{n} H(c)}\frac{1}{v}\left(\frac{eF}{m}\frac{1}{v}\frac{\partial f_0}{\partial v} + \frac{\partial f_0}{\partial x}\right). \tag{25}$$

Dies ist mit dem Lorentzschen Ausdruck für $\chi(v)$ identisch, wenn man die in letzterem vorkommende freie Weglänge $l$ als Funktion der Geschwindigkeit $l(v)$ definiert durch

$$l = l(v) = \frac{1}{32\pi P Q \mathfrak{n} H(c)}.$$

Hier setzen wir für $P$, $Q$ und $\mathfrak{n}$ die Werte (8), (14) und (23a) ein und erhalten

$$l(v) = \frac{k A^2 \Theta v^3}{24\pi Z^2 e^4 d L^2 H(c)\, \Phi(x)}. \tag{26}$$

Bei der Berechnung der Leitfähigkeit stört es uns nicht, daß die mittlere freie Weglänge eine ziemlich komplizierte Funktion der Geschwindigkeit* ist; denn Sommerfeld** hat gezeigt, daß

$$\sigma = \frac{8\pi}{3}\frac{e^2}{h} l(\bar{v}) \left(\frac{3n}{8\pi}\right)^{2/3}, \tag{27}$$

d. h. $\sigma$ hängt in erster Näherung nur von dem Wert von $l(v)$ für $v = \bar{v}$, der kritischen Geschwindigkeit, ab.

Ersichtlich stellt $Z$ in Gleichung (13) die Anzahl der freien Elektronen pro Atom dar. Die Anzahl freier Elektronen pro Volumeneinheit ist also gegeben durch

$$n = \frac{ZLd}{A}.$$

Der Wert der kritischen Geschwindigkeit ist***

$$\bar{v} = \frac{h}{m}\left(\frac{3n}{8\pi}\right)^{1/3}. \tag{28}$$

Die Gleichungen (26), (27) und (28) geben dann

$$\sigma = \frac{1}{9}\left(\frac{3}{8\pi}\right)^{4/3} \frac{kh}{e^2 m^2 L^{2/3}} \frac{\Theta d^{1/3} A^{2/3}}{Z^{2/3} \Phi(x) H(c)}$$

$$= 4{,}42 \cdot 10^{12} \frac{\Theta d^{1/3} A^{2/3}}{Z^{2/3} \Phi(x) H(c)} \text{ el.-stat. Einh.} \tag{29}$$

$c$ und folglich auch $H(c)$ hängen von $Z$ und $v$ ab.

Trotz der augenscheinlichen Unzulänglichkeit der Annahme, die wir in § 3 über die Potentialverteilung eines einzelnen Ions gemacht haben,

* $H(c)$ hängt von $v$ ab.

** A. Sommerfeld, l. c., Gleichung (48c).

*** A. Sommerfeld, l. c., Gleichung (42).

ist es sehr bemerkenswert, daß Gleichung (32) tatsächlich Leitfähigkeiten in der beobachteten Größenordnung gibt, wie Tabelle 2 zeigt.

Die dort benutzten Werte $\Theta$ (außer den für Na und K) sind von Debye* berechnet. Die Beobachtungen beziehen sich auf 0° C und sind von Grüneisen** übernommen.

Tabelle 2.

| Metall | $\Theta$ | $\Phi(x)$ | $\sigma_{ber.}$ | $\sigma_{beob.}$ | $\sigma_{ber.}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Li . . . . . | 231 | 0,95 | 0,21 | 1,06 | 0,21 |
| Na . . . . . | 159 | 1,42 | 0,26 | 2,1 | 0,26 |
| K . . . . . | 100 | 2,50 | 0,13 | 1,4 | 0,13 |
| Cu . . . . . | 332 | 0,61 | 5,0 | 5,8 | 5,0 |
| Ag . . . . . | 214 | 1,09 | 2,7 | 6,0 | 2,7 |
| Au . . . . | 168 | 1,39 | 3,0 | 4,4 | 3,0 |
| Al . . . . . | 403 | 0,47 | 3,0 | 3,6 | 3,0 |
| Pb . . . . . | 73 | 3,48 | 0,45 | 0,47 | 0,21 |
| Fe . . . . . | 472 | 0,38 | 10,2 | 1,0 | 1,16 |
| Ni . . . . . | 439 | 0,42 | 9,1 | 1,1 | 0,77 |
| Pt . . . . . | 228 | 0,97 | 6,4 | 0,9 | 0,54 |

Die Zahlen in der vierten Spalte sind mit $Z = 1$ berechnet, d. h. es wird angenommen, daß jedes Atom ein Elektron verloren hat. Der Vergleich mit der fünften Spalte zeigt, daß alle Elemente, die nur ein Elektron außerhalb einer abgeschlossenen Schale haben, eine etwas größere als die berechnete Leitfähigkeit besitzen. Beim Blei mit zwei Außenelektronen stimmt der berechnete Wert ziemlich gut mit dem beobachteten überein, während für die übrigen Elemente die berechneten Werte viel größer ausfallen. Wenn dagegen die Leitfähigkeiten unter der Annahme berechnet werden, daß alle Elektronen außerhalb abgeschlossener Schalen freie Elektronen sind (Spalte 6), so ergibt sich für die mehrwertigen Elemente fast derselbe Grad von Übereinstimmung mit den beobachteten Werten wie bei den einwertigen. Die Leitfähigkeit nimmt also bei zunehmender Dissoziation ab. Dieses überraschende Resultat erklärt sich daraus, daß ja gleichzeitig die Beugungszentren stärker werden müssen.

Wir können auch leicht den beobachteten Widerstandsprung am Schmelzpunkt herleiten: wenn wir annehmen, daß die Kristallstruktur am Schmelzpunkt aufhört, haben wir statt Gleichung (7)

$$S = S_1 \mathfrak{N}, \tag{7a}$$

* P. Debye, Ann. d. Phys. **39**, 789, 1912.
** Handb. d. Phys., Bd. XIII, S. 10.

da sich jetzt die Intensitäten der Beugungen an verschiedenen Atomen einfach addieren. Dann wird die mittlere freie Weglänge

$$l(v) = \frac{m^2 v^4}{2\pi Z^2 n e^4 K(c)}, \tag{26a}$$

wobei

$$K(c) = \int_0^1 \frac{u\,du}{(u+c)^2} = \log\frac{1+c}{c} - \frac{1}{1+c}.$$

Mit diesem Werte von $l(v)$ wird die Leitfähigkeit

$$\sigma_{Fl} = \frac{3}{16\pi^2}\,\frac{h^3 L}{m^2 e^2 K(c)}\,\frac{d}{ZA}. \tag{29a}$$

Das Verhältnis $\sigma_{Fl}/\sigma$, aus Gleichung (29a) und (29) für die Schmelztemperatur gebildet, liefert die Unstetigkeit. Der berechnete Wert derselben ist etwas größer als der beobachtete, was wir auf die ungenügende Kenntnis von $c$ schieben möchten. Daß der Sprung bei allen Metallen fast gleich groß ist, liegt an dem Zusammenhang von $\Theta$ mit dem Schmelzpunkt.

Die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit beim flüssigen Metall rührt nach Gleichung (29a) von dem Faktor $d$ her und gibt ebenso wie beim festen Metall die Proportionalität des Widerstandes mit $T$, aber mit einem wesentlich kleineren Faktor.

§ 6. Druckabhängigkeit. Grüneisen* zeigte im Jahre 1913 auf empirischem Wege, daß die Druckabhängigkeit der Leitfähigkeit in Zusammenhang mit der charakteristischen Temperatur stehe. Nehmen wir die Poissonsche Konstante $\mu$ (Querkontraktion durch Längsausdehnung) als unabhängig vom Druck an **, so können wir die Debyesche Gleichung für $\Theta$ schreiben: $\Theta = \frac{\text{const}}{d^{1/6}\varkappa^{1/2}}$, wo $\varkappa = -\frac{1}{V}\frac{\partial V}{\partial p}$ die kubische Kompressibilität bedeutet. Ist dann $T$ groß genug, so daß $\Phi(x) = \frac{T}{\Theta}$, so haben wir

$$\sigma = \text{const}\,\frac{\Theta^2 d^{1/3}}{H} = \frac{\text{const}}{H\varkappa}. \tag{30a}$$

$H$ ist als veränderlich mit dem Drucke anzusehen, da $\bar{v}$ von der Dichte abhängt. $b$ wird als konstant betrachtet. Die in § 3 gemachte Annahme, daß $b$ ein Sechstel des Ionenabstandes sei, gründet sich auf die Meinung, daß die gewöhnlichen, nicht die durch den Druck veränderten Abstände einen Schluß auf die Größe von $b$ zulassen.

---

* E. Grüneisen, Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 186, 1913.

** Diese Annahme soll nur eine numerische Abschätzung ermöglichen. Ihre Richtigkeit bleibe dahingestellt.

Wir haben aus Gleichung (29)

$$\frac{d\sigma}{dp} = -\sigma\left(\frac{1}{H}\frac{\partial H}{\partial c}\frac{\partial c}{\partial p} + \frac{1}{\varkappa}\frac{\partial \varkappa}{\partial p}\right),$$

und weil

$$c = \left(\frac{\lambda}{4\pi b}\right)^2 = \frac{1}{(4\pi b)^2}\left(\frac{8\pi}{3n}\right)^{2/3} \quad \text{und} \quad \frac{\partial c}{\partial p} = -\frac{2}{3}\frac{c}{n}\frac{\partial n}{\partial p} = -\frac{2}{3}c\varkappa.$$

können wir schreiben *

$$\frac{d\sigma}{dp} = \sigma\left\{\frac{2}{3}\frac{c}{H}\frac{\partial H}{\partial c}\varkappa - \frac{1}{\varkappa}\frac{\partial \varkappa}{\partial p}\right\}. \tag{30}$$

$\frac{\partial H}{\partial c}$ ist negativ [vgl. Gleichung (27)], ebenso wie $\frac{\partial \varkappa}{\partial p}$, so daß die beiden Summanden in (30) verschiedenes Vorzeichen haben. Das Vorzeichen von $\frac{d\sigma}{dp}$ hängt also von den Beträgen in der Klammer ab. Das stimmt mit Bridgmans** Beobachtungen über Alkalimetalle überein: Lithium zeigt bei kleinem $\frac{\partial \varkappa}{\partial p}$ Abnahme der Leitfähigkeit; für Cäsium nimmt der Betrag von $\frac{\partial \varkappa}{\partial p}$ schnell ab; die Leitfähigkeit weist also ein Maximum auf und nimmt dann ab. Die für $b$ angenommenen Werte sind jedoch nicht ausreichend, um den Beginn dieses Abfalls genau festzulegen.

Daß die Größenordnung unserer Formel (30) richtig ist, möge folgende Berechnung für Kalium zeigen: Wir entnehmen Bridgmans Kurven $\varkappa = 3{,}6 \,.\, 10^{-5}$ und $\frac{\partial \varkappa}{\partial p} = -4{,}5 \,.\, 10^{-9}$ (Druck in Atmosphären). Das gibt pro Atmosphäre $\frac{d\sigma}{\sigma} = 115 \,.\, 10^{-6}$ bei einem beobachteten Werte von $187 \,.\, 10^{-6}$.

§ 7. Matthiessensche Regel. Es ist auf Grund der hier gegebenen Ansätze leicht, qualitativ die Wirkungen von Verunreinigung auf den Widerstand zu verstehen. Sobald einige fremde Metallatome in das Gitter geraten, wird dieses verzerrt, und es entsteht das, was man bei einem optischen Gitter Geister nennen würde. Dieser Effekt ist natürlich unabhängig von der Temperatur und von der Leitfähigkeit des fremden

* Ein weiteres Glied in $\frac{\partial Z}{\partial p}$ würde die Dissoziationsänderung geben. Da wir aber nicht annehmen, daß sie eine wesentliche Rolle spielt, lassen wir sie weg. Insofern, als diese Wirkung eine Änderung von $\Theta$ oder der Bindungskräfte der Atome bedeutet, ist sie ähnlich der von Zwicky, Phys. Rev. **29**, 579, 1927 behandelten.

** P. W. Bridgman, Phys. Rev. **27**, 68, 1926.



Metalls. Er bewirkt einen konstanten additiven Zusatzwiderstand, wie er unter solchen Bedingungen beobachtet worden ist. Wenn zwei Elemente zu größenordnungsmäßig gleichen Teilen gemischt sind wie im Falle der Legierungen und Mischkristalle, addiert sich die reziproke mittlere freie Weglänge, wie Sommerfeld l. c. qualitativ erklärt. Außerdem kommt ein Zusatzwiderstand infolge der Gitterverzerrung hinzu. Dies steht in Einklang damit, daß der Widerstand einer Legierung größer ist als der einer jeden Komponente.

§ 8. Abhängigkeit von den Achsenrichtungen der Kristalle. Bei Metallkristallen des hexagonalen Systems ist die Leitfähigkeit parallel der Hauptachse verschieden von der Leitfähigkeit senkrecht zu ihr. Die letztere ist z. B. bei Cadmium und Zink die größere. Grüneisen und Goens* haben gezeigt, daß dies mit elastischen Eigenschaften des Kristalls zusammenhängt. Wir wollen also die Leitfähigkeit für den Fall eines Kristalls berechnen, dessen Atome mit verschiedenen Kräften an die drei Koordinatenrichtungen gebunden sind.

Der Versuch, diese Rechnung für alle Temperaturen auf einmal durchzuführen, stößt sofort auf die Schwierigkeit, die Gleichung (42) in Debyes** Arbeit in ihrer allgemeinsten Form zu behandeln. Wir werden deshalb das Problem vereinfachen, indem wir nur so hohe Temperaturen betrachten, daß die Energie der Atomschwingungen in jedem Freiheitsgrad gleich $kT$ gesetzt werden kann. Dann ist es möglich, eine früher von Debye*** angegebene Methode auf den Fall dreier verschiedener Bindungskonstanten zu übertragen.

Die Lage jedes Atoms sei gegeben durch $x, y, z$, die Ruhelage durch $x_0, y_0, z_0$. Dann ist die potentielle Energie des Kristalls

$$E_{\text{pot.}} = \sum \tfrac{1}{2} \{f_1 (x - x_0)^2 + f_2 (y - y_0)^2 + f_3 (z - z_0)^2\}. \tag{31}$$

Die Summe ist über alle Atome des Körpers zu erstrecken. $f_1, f_2$ und $f_3$ sind die Bindungskonstanten längs der $x$-, $y$- und $z$-Achse. Die Wahrscheinlichkeit für eine gegebene augenblickliche Anordnung der Atome beträgt dann

$$w = C e^{-\frac{1}{2kT} \sum \{f_1 (x - x_0)^2 + f_2 (y - y_0)^2 + f_3 (z - z_0)^2\}}.$$

Mit dieser Änderung gibt Debyes Methode für $M$ in Gleichung (7)

$$M = \frac{4\pi^2}{\lambda^2} kT \left\{\frac{(\alpha - \alpha_0)^2}{f_1} + \frac{(\beta - \beta_0)^2}{f_2} + \frac{(\gamma - \gamma_0)^2}{f_3}\right\}, \tag{32}$$

---

* E. Grüneisen und E. Goens, ZS. f. Phys. **26**, 250, 1924.

** P. Debye, l. c., S. 75.

*** P. Debye, Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 738, 1913.

$\alpha, \beta, \gamma$ sind die Richtungskosinus der gebeugten, $\alpha_0, \beta_0, \gamma_0$ die der einfallenden Welle.

Jetzt haben wir die Methode vom § 5 mit diesem abgeänderten Wert von $M$ anzuwenden. Wegen $(\xi' - \xi) = v\,(\alpha - \alpha_0)$ können wir statt (10) schreiben

$$\chi(v)\, Q\, n\, v^2 \iint \frac{\alpha - \alpha_0}{\left(\sin^2\frac{\vartheta}{2} + c\right)^2} (1 - e^{-2M}) \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi = \frac{eF}{m}\frac{\partial f_0}{\partial \xi} + \xi\frac{\partial f_0}{\partial x}. \quad (33)$$

Nach Entwicklung der Exponentialfunktion ergibt sich bei Vernachlässigung der Quadrate und höheren Potenzen

$$\chi(v)\, 8\pi^2 \frac{Q}{\lambda^2} n\, v^2\, k\, T \left\{\frac{B_1}{f_1} + \frac{B_2}{f_2} + \frac{B_3}{f_3}\right\} = \frac{eF}{m}\frac{\partial f_0}{\partial \xi} + \xi\frac{\partial f_0}{\partial x}, \quad (34)$$

wo

$$B_1 = \int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} \frac{(\alpha - \alpha_0)^3}{\left(\sin^2\frac{\vartheta}{2} + c\right)^2} \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi;$$

$$B_2 = \int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} \frac{(\alpha - \alpha_0)(\beta - \beta_0)^2}{\left(\sin^2\frac{\vartheta}{2} + c\right)^2} \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi;$$

$$B_3 = \int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} \frac{(\alpha - \alpha_0)(\gamma - \gamma_0)^2}{\left(\sin^2\frac{\vartheta}{2} + c\right)^2} \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi.$$

Ist $\alpha_0, \beta_0, \gamma_0$ die Richtung $\vartheta = 0$ eines Polarkoordinatensystems, so entnehmen wir dem Anhang

$$\left.\begin{aligned}
\alpha - \alpha_0 &= \alpha_0(\cos\vartheta - 1) + \sqrt{1 - \alpha_0^2}\sin\vartheta\cos\varphi, \\
\beta - \beta_0 &= \frac{1}{\sqrt{1 - \alpha_0^2}}\Big\{\gamma_0 \sin\vartheta\sin\varphi - \alpha_0\beta_0\sin\vartheta\cos\varphi \\
&\quad + \sqrt{1 - \alpha_0^2}\,\beta_0\cos\vartheta - \beta_0\sqrt{1 - \alpha_0^2}\Big\}, \\
\gamma - \gamma_0 &= \frac{1}{\sqrt{1 - \alpha_0^2}}\Big\{\sqrt{1 - \alpha_0^2}\,\gamma_0\cos\vartheta - \alpha_0\gamma_0\sin\vartheta\cos\varphi \\
&\quad - \beta_0\sin\vartheta\sin\varphi - \gamma_0\sqrt{1 - \alpha_0^2}\Big\}.
\end{aligned}\right\} \quad (35)$$

Die Integration über $\vartheta$ und $\varphi$ gibt dann

$$\left.\begin{aligned} B_1 &= -16\pi\alpha_0\{(3-3\alpha_0^2)H-(3-5\alpha_0^2)G\}, \\ B_2 &= -16\pi\alpha_0\{(1-3\beta_0^2)H-(1-5\beta_0^2)G\}, \\ B_3 &= -16\pi\alpha_0\{(1-3\gamma_0^2)H-(1-5\gamma_0^2)G\}, \end{aligned}\right\} \tag{36}$$

wo $H$ die in (27a) definierte Funktion bedeutet und

$$G = \frac{1-3c-6c^2}{2(1+c)} + 3c^2\log\frac{1+c}{c}. \tag{37a}$$

Wir werden später auch die Ableitung brauchen:

$$\frac{dG}{dc} = -\frac{2+9c+6c^2}{(1+c)^2} + 6c\log\frac{1+c}{c}. \tag{37b}$$

Wird (36) in (34) eingesetzt, so ergibt sich unter Berücksichtigung von

$$\alpha_0^2+\beta_0^2+\gamma_0^2 = 1$$

$$-128\pi^3 Q\frac{\mathfrak{n}v}{\lambda^2}\frac{kT}{f_1f_2f_3}\chi(v)(p+r\alpha_0^2+q\beta_0^2) = \frac{eF}{m}\frac{1}{v}\frac{\partial f_0}{\partial v}+\frac{\partial f_0}{\partial x}, \tag{38}$$

wo

$$\left.\begin{aligned} p &= H(3f_2f_3+f_1f_3-2f_1f_2)-G(3f_2f_3+f_1f_3-4f_1f_2), \\ q &= (5G-3H)(f_1f_3-f_1f_2), \\ r &= (5G-3H)(f_2f_3-f_1f_2). \end{aligned}\right\} \tag{39}$$

Jetzt setzen wir den Wert von $Q$ aus Gleichung (13) ein und lösen (38) nach $\chi(v)$ auf. Das gibt

$$\chi(v) = -Yf_1f_2f_3\frac{v^2}{p+r\alpha_0^2+q\beta_0^2}\frac{1}{v}\left(\frac{eF}{m}\frac{1}{v}\frac{\partial f_0}{\partial v}+\frac{\partial f_0}{\partial x}\right), \tag{40}$$

wo

$$Y = \frac{h^2}{32\pi^3Z^2e^4\mathfrak{n}kT}.$$

In demselben Sinne wie bei Gleichung (26) können wir sagen, daß für einen anisotropen Kristall die mittlere freie Weglänge gegeben wird durch:

$$l(v) = Yf_1f_2f_3\frac{v^2}{p+r\alpha_0^2+q\beta_0^2}. \tag{40a}$$

Daß diese mittlere freie Weglänge von der Bewegungsrichtung des Elektrons abhängt, erhellt aus dem Vorkommen von $\alpha_0$ und $\beta_0$ in (40a).

Diese Form von $\chi(v)$ gilt natürlich für einen Strom in der $x$-Richtung. Es ist vorteilhaft, Polarkoordinaten einzuführen:

$$\alpha_0 = \cos\vartheta \quad \text{und} \quad \beta_0 = \sin\vartheta\cos\varphi.$$

Dann ist der Strom gegeben durch [Gleichung (2)]:

$$I = -\frac{Ye}{3} f_1 f_2 f_3 \int_0^\infty v^3 \left(\frac{eF}{m}\frac{1}{v}\frac{\partial f_0}{\partial v}\right.$$

$$\left. + \frac{\partial f_0}{\partial x}\right) dv \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \frac{\sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi}{p + r\cos^2\vartheta + q\sin^2\vartheta\cos^2\varphi}. \tag{41}$$

Die Richtungsabhängigkeit ist in den Integralen über $\vartheta$ und $\varphi$ enthalten. Diese sind*

$$\int_0^\pi \sin\vartheta\, d\vartheta \int_0^{2\pi} \frac{d\varphi}{A + B\cos^2\varphi} = 2\int_0^\pi \frac{\sin\vartheta\, d\vartheta}{2A + B}\int_0^{2\pi} \frac{d\psi}{1 + \varepsilon\cos\psi}$$

$$= \int_0^\pi \frac{\sin\vartheta\, d\vartheta}{\sqrt{p + r\cos^2\vartheta}\sqrt{p + r\cos^2\vartheta + q\sin^2\vartheta}} \tag{42}$$

wobei

$$A = p + r\cos^2\vartheta; \quad B = q\sin^2\vartheta; \quad \varepsilon = \frac{B}{2A + B}.$$

Setzen wir $x = \cos\vartheta$, so lautet das letzte Glied von (42):

$$\int_{-1}^{1} \frac{dx}{\sqrt{p + rx^2}\sqrt{p + q + (r - q)x^2}}. \tag{43}$$

Es sind jetzt zwei Fälle zu unterscheiden:

1. Fall. Leitfähigkeit parallel der Symmetrieachse $f_2 = f_3$ und daher nach Gleichung (39) $q = 0$. Für diesen Fall wird das Integral (43)

$$\frac{1}{r}\int_{-1}^{1} \frac{dx}{p/r + x^2} = 2(rp)^{-1/2} \operatorname{arctg}\left(\frac{r}{p}\right)^{1/2} \tag{44}$$

und

$$I_{||} = -\frac{2}{3} Ye f_1 f_2 f_3 (rp)^{-1/2} \operatorname{arctg}\left(\frac{r}{p}\right)^{1/2} \int_0^\infty v^3\left(\frac{eF}{m}\frac{1}{v}\frac{\partial f_0}{\partial v} + \frac{\partial f_0}{\partial x}\right) dv. \tag{44a}$$

* A. Sommerfeld, Atombau u. Spektrallinien, 4. Aufl., S. 773.

2. Fall. Leitfähigkeit senkrecht zur Symmetrieachse.

Dann ist $f_1 = f_3$, folglich [Gleichung (39)] $r = 0$. Dann lautet das Integral (43)

$$\frac{1}{p^{1/2}}\int_{-1}^{1}\frac{d\,x}{\sqrt{p+q-q\,x^2}} = 2\,(p\,q)^{-1/2}\arcsin\left(\frac{q}{p+q}\right)^{1/2}$$

$$= 2\,(p\,q)^{-1/2}\operatorname{arctg}\left(\frac{q}{p}\right)^{1/2} \tag{45}$$

und

$$I_\perp = -\frac{2}{3}Y c f_1 f_2 f_3 (p\,q)^{-1/2}\operatorname{arctg}\left(\frac{q}{p}\right)^{1/2}\int_0^\infty v^3\left(\frac{e\,F}{m}\frac{1}{v}\frac{\partial f_0}{\partial v} + \frac{\partial f_0}{\partial x}\right)d\,v. \tag{45a}$$

Man bemerke, daß $p$ in (44a) und (45a) verschiedene Bedeutung hat.

Im allgemeinen Falle ist (43) ein elliptisches Integral erster Gattung. Dies würde einem Kristall mit drei verschiedenen Bindungskonstanten, also nicht unserem Falle, entsprechen.

Wir entnehmen der Arbeit von Grüneisen und Goens* folgende Werte für Cadmium:

$$f_2 = f_3 = 3;\quad f_1 = 1 \text{ paralleler Fall,}$$
$$f_1 = f_3 = 3;\quad f_2 = 1 \text{ senkrechter Fall.}$$

Gleichungen (44a) und (45a) geben dann für Cadmium

$$\frac{\sigma_\perp}{\sigma_{||}} = 1{,}4,$$

während der beobachtete Wert 1,2 beträgt. Das berechnete Verhältnis ist offensichtlich unabhängig von der Temperatur. Dies stimmt mit den Beobachtungen überein, wenn man sich auf so hohe Temperaturen beschränkt, daß unsere Gleichungen anwendbar sind.

§ 9. Thermokraft. Sommerfeld** gibt für die Thermokraft den Wert

$$\tau = \frac{\pi^2}{3}\frac{m\,k^2}{e\,h^2}\left(T''^2 - T'^2\right)\left(\lambda_1^2 A_1 - \lambda_2^2 A_2\right), \tag{46}$$

wobei

$$A = 1 + \frac{\bar{v}}{2\,l(v)}\frac{d\,l(\bar{v})}{d\,v}. \tag{47}$$

Wir können $A$ aus Gleichung (26) berechnen:

$$A = 2 + \frac{c}{H}\frac{\partial H}{\partial c}. \tag{48}$$

* E. Grüneisen und E. Goens, ZS. f. Phys. **26**, 235, 1924.

** L. c. Gleichungen (62c) und (63c).

$A$ hängt sehr stark von $c$ ab. Ein quantitativer Vergleich mit dem Experiment erfordert eine genauere Bestimmung von $c$. Wird $b$ gleich einem Sechstel Atomabstand gerechnet, so ergibt sich bei kubischen Gittern $A = 0{,}921$.

Um die Wirkung des Druckes auf die thermoelektrische Kraft zu bestimmen, bilden wir

$$\frac{d}{d p}(\lambda^2 A) = \lambda^2 A\left(\frac{2}{\lambda}\frac{d\lambda}{dp} + \frac{1}{A}\frac{dA}{dp}\right)$$

$$= -\frac{2}{3}\varkappa\lambda^2 A\left\{1 + \frac{1}{A}\left[\frac{c}{H}\frac{\partial H}{\partial c} - \left(\frac{c}{H}\frac{\partial H}{\partial c}\right)^2 + \frac{c^2}{H}\frac{\partial^2 H}{\partial c^2}\right]\right\}. \quad (49)$$

Die Druckabhängigkeit von $H$ ist dieselbe wie in (30). Mit unserem Werte von $b$ (und folglich von $c$) gibt Gleichung (49) für die Thermokraft zwischen komprimiertem und nicht komprimiertem Kupfer einen Wert von $0{,}3 \cdot 10^{-12}$ pro Atm. und Grad, während Wagner* $3{,}2 \cdot 10^{-12}$ mißt.

§ 10. Thermokraft in Einkristallen. Die thermoelektrische Kraft zwischen den verschiedenen Richtungen des Kristalls kann bestimmt werden, wenn man $A$ für die beiden Fälle auswertet. Dafür können wir nicht den Ausdruck (40a) für die mittlere freie Weglänge benutzen, sondern müssen auf Gleichungen (44a) und (45a) zurückgreifen. Das sieht man aus der Sommerfeldschen Methode zur Ableitung von (46). Wir haben dann für die effektiven mittleren freien Weglängen in den beiden Fällen (Strom parallel oder senkrecht zur Symmetrieachse)

$$l(v)_{\parallel} = \mathrm{const}\; v^2 (r p)_{\parallel}^{-1/2} \operatorname{arctg}(r/p)_{\parallel}^{1/2}, \quad (50\,a)$$

$$l(v)_{\perp} = \mathrm{const}\; v^2 (q p)_{\perp}^{-1/2} \operatorname{arctg}(q/p)_{\perp}^{1/2}. \quad (50\,b)$$

Wenn wir (50a) und (50b) in (47) einsetzen, erhalten wir die Werte für $A_{\parallel}$ und $A_{\perp}$, die dann die Thermokraft geben, nämlich

$$A_{\parallel} = 2 + \frac{c}{2}\left\{\frac{1}{p}\frac{\partial p}{\partial c} + \frac{1}{r}\frac{\partial r}{\partial c} - \left[(p+r)\operatorname{arctg}\left(\frac{r}{p}\right)^{1/2}\right]^{-1}\left(\frac{p}{r}\right)^{1/2}\left(\frac{\partial r}{\partial c} - \frac{r}{p}\frac{\partial p}{\partial c}\right)\right\}_{\parallel}, \quad (51\,a)$$

$$A_{\perp} = 2 + \frac{c}{2}\left\{\frac{1}{p}\frac{\partial p}{\partial c} + \frac{1}{q}\frac{\partial q}{\partial c} - \left[(p+q)\operatorname{arctg}\left(\frac{q}{p}\right)^{1/2}\right]^{-1}\left(\frac{p}{q}\right)^{1/2}\left(\frac{\partial q}{\partial c} - \frac{q}{p}\frac{\partial p}{\partial c}\right)\right\}_{\perp}. \quad (51\,b)$$

---

* E. Wagner, Ann. d. Phys. 27, 955, 1908.

Die Zeichen || und $\perp$ an den Klammern bedeuten, daß für $p$, $q$, $r$ diejenigen Werte einzusetzen sind, die sich aus (44) ergeben, je nachdem man $f_2 = f_3$, Strom parallel der Hauptachse, oder $f_1 = f_3$, Strom senkrecht zur Hauptachse, wählt.

(51 b) und (46) geben dann für die Thermokraft zwischen den beiden Kristallrichtungen

$$\tau = \frac{\pi^2}{3} \frac{m k^2}{e h^2} \lambda^2 (A_{\parallel} - A_{\perp}) (T''^2 - T'^2). \tag{52}$$

Für Cadmium ist danach $\tau = 0{,}6 \,.\, 10^{-6}$ Volt pro Grad, während $\tau = 3 \,.\, 10^{-6}$ der beobachtete Wert ist.

§ 11. Schlußbemerkungen. In Anbetracht der rohen Annahmen über das Feld eines Metallions ist die numerische Übereinstimmung der theoretischen Werte mit den beobachteten befriedigend. Wie im Anfang bemerkt, sollte der Zweck dieser Arbeit sein, zu zeigen, daß viele von den beobachteten Effekten, deren Existenz gegen die Theorie der freien Elektronen zu sprechen schien, erklärt werden, wenn man die Wellenmechanik auf die Wechselwirkung von Ionen und Elektronen anwendet. Für diese Wechselwirkung ist die (von Sommerfeld noch nicht in Betracht gezogene) thermische Bewegung der Metallionen, wie hier gezeigt wurde, von ausschlaggebender Bedeutung. Sie erklärt insbesondere die Temperaturabhängigkeit des Widerstandes in völlig befriedigender Weise und unabhängig von besonderen Annahmen über das Feld der Metallionen. Von anderen Theorien (Frenkel, Bridgman usw.), welche die Temperaturbewegung der Metallionen ebenfalls näher studieren, unterscheidet sich unsere Darstellung dadurch, daß sie keine ad hoc gemachten Annahmen einführt*.

Ich fühle mich Herrn Professor Sommerfeld sehr zu Dank verpflichtet dafür, daß ich die Probleme der Elektronentheorie mit ihm zusammen studieren durfte, und auch dafür, daß er mir wertvolle Anregungen für die Arbeit selbst gab. Ich möchte auch Herrn Heesch für seine Freundlichkeit danken, diese Arbeit ins Deutsche zu übersetzen.

* Herr Dr. C. Eckart hat mich darauf aufmerksam gemacht, daß Newton in seiner korpuskularen Theorie des Lichtes Schwierigkeiten begegnete, die den eigenartigen Schwierigkeiten der korpuskularen Elektronentheorie der Metalle entsprechen. Die soeben ausgeführten Betrachtungen zeigen, daß gerade, wie die Wellentheorie des Lichtes Newtons Schwierigkeiten beseitigte, die Wellenmechanik imstande ist, der Elektronentheorie auszuhelfen.

## Anhang.

Wir wollen ein kartesisches Koordinatensystem in ein Polarkoordinatensystem transformieren, dessen Achse $\vartheta = 0$ die Richtungskosinus $\alpha_0, \beta_0, \gamma_0$ zu den ursprünglichen Koordinaten hat. Wir setzen zuerst (für Einheitsvektoren) die Gleichungen an:

$$x_1 = \cos\vartheta, \quad y_1 = \sin\vartheta\cos\varphi, \quad z = \sin\vartheta\sin\varphi. \tag{53}$$

Durch zwei Drehungen können wir zu den ursprünglichen Koordinaten $x, y, z$ übergehen. Wir kommen zunächst durch Drehung um die $z_1$-Achse um den Winkel $\omega$ zum System $x_2, y_2, z_2$:

$$\left.\begin{aligned} x_2 &= x_1\cos\omega + y_1\sin\omega, \\ y_2 &= y_1\cos\omega - x_1\sin\omega, \\ z_2 &= z_1. \end{aligned}\right| \tag{54}$$

Dann drehen wir um die $x_2$-Achse um den Winkel $\delta$. So erhalten wir mit (54) zusammen:

$$\left.\begin{aligned} x &= x_1\cos\omega + y_1\sin\omega, \\ y &= (y_1\cos\omega - x_1\sin\omega)\cos\delta + z_1\sin\delta, \\ z &= z_1\cos\delta - (y_1\cos\omega - x_1\sin\omega)\sin\delta. \end{aligned}\right| \tag{55}$$

Um die Richtungskosinus der $x_1$-Achse zum $x, y, z$-System zu finden, müssen wir nur die Ausdrücke in (55) heraussuchen, die $x_1$ enthalten. Das gibt

$$\alpha_0 = \cos\omega, \quad \beta_0 = -\sin\omega\cos\delta, \quad \gamma_0 = \sin\omega\sin\delta. \tag{56}$$

Dann können wir schreiben:

$$\left.\begin{aligned} \cos\omega &= \alpha_0, & \cos\delta &= \frac{-\beta_0}{\sqrt{1-\alpha_0^2}}, \\ \sin\omega &= \sqrt{1-\alpha_0^2}, & \sin\delta &= \frac{\gamma_0}{\sqrt{1-\alpha_0^2}}. \end{aligned}\right| \tag{57}$$

Setzen wir (57) und (53) in (55) ein, schreiben $\alpha, \beta, \gamma$ für $x, y, z$ und ziehen $\alpha_0, \beta_0, \gamma_0$ ab, so erhalten wir Gleichung (35). Aus (35) ergibt sich (22) durch Multiplikation mit $v$.

---

# Über den Grundzustand des Heliumatoms.

Von **Egil A. Hylleraas**, zurzeit in Göttingen.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 16. März 1928.)

Der Zweck dieser Arbeit ist eine möglichst genaue Berechnung der Ionisierungsspannung des Heliumatoms. Dabei wurde zur Lösung der Schrödingerschen Wellengleichung des Zweielektronenproblems ein Verfahren herangezogen, das dem Verfahren von Ritz* zur Lösung von Variationsproblemen genau entspricht. Die Rechnungen sind bis zur elften Näherung durchgeführt worden, und der so erhaltene Grundterm des Heliumatoms unterscheidet sich von dem experimentell gefundenen nur um 1,5 Prom., die Ionisierungsspannung dagegen um 4,8 Prom., weil nach Abzug der bekannten Energie des Heliumions der Fehler prozentual vergrößert wird.

Diese Untersuchung wurde zuerst auf Anregung von Prof. Born von Dr. Biemüller aufgenommen und durch Auswertung einer Menge der auftretenden Störungsintegrale vorbereitet. Wegen Krankheit mußte er leider auf die Durchführung der Arbeit vorläufig verzichten. Da eine Klärung des Problems dringend notwendig erschien, habe ich die Weiterführung und Vollendung der Arbeit auf mich genommen. Es zeigte sich dabei, daß die Benutzung der von Dr. Biemüller herangezogenen Wasserstoffeigenfunktionen zu falschen Ergebnissen führte, was offenbar damit zusammenhängt, daß sie kein vollständiges Funktionssystem bilden. Es besitzt ja, wie Schrödinger** gezeigt hat, das Wasserstoffeigenwertproblem auch ein kontinuierliches Spektrum. Eine willkürliche Funktion ist daher teilweise als lineare Kombination der diskreten Eigenfunktionen, teilweise als bestimmtes Integral über die kontinuierliche Eigenfunktion des Streckenspektrums anzusetzen. Dieses Verfahren scheint doch erhebliche Schwierigkeiten zu bereiten, und ich habe es daher zweckmäßiger gefunden, ein anderes System von Eigenfunktionen zu verwenden. Diese Eigenfunktionen bilden als Lösungen eines bestimmten Eigenwertproblems ohne kontinuierliches Spektrum gewiss ein vollständiges Funktionensystem. Bei dem Ritzschen Verfahren ist ja die Wahl der Eigenfunktionen ganz frei, nur müssen diese den richtigen Randbedingungen genügen.

Obwohl ich also einen etwas anderen Weg habe einschlagen müssen, um zum Ziele zu kommen, möchte ich doch an dieser Stelle nicht versäumen, die Bedeutung der schon von Dr. Biemüller geleisteten Arbeit hervorzuheben.

* Courant-Hilbert, Meth. d. math. Phys. IV, § 2, 2.

** E. Schrödinger, Quantisierung als Eigenwertproblem, Ann. d. Phys. **79**, 361, 1926.



In der Zwischenzeit sind von G. W. Kellner* und von Slater** Arbeiten über dasselbe Thema veröffentlicht worden. Es könnte daher scheinen, als ob die vorliegende Publikation überflüssig wäre. Ich glaube aber doch, daß wegen der zentralen Stellung dieses Problems sowohl in der älteren als in der neuen Quantenmechanik die Ergebnisse von Interesse sein werden. Gegenüber der Kellnerschen hat die vorliegende Arbeit den Vorteil, daß es gelungen ist bis zur elften Näherung vorzudringen, während Kellner nur die vierte Näherung durchgeführt hat. Bei systematischer Ordnung der Reihenfolge der Eigenfunktionen, läßt sich daher auch die Konvergenz der erhaltenen Eigenwertfolge recht gut überblicken. während die von Kellner erhaltenen Eigenwerte eigentlich noch keine Andeutung an Konvergenz zeigen. Dagegen hat Slater einen mit der Erfahrung viel besser übereinstimmenden Wert erhalten. Seine Methode ist aber eine ganz andere. Er denkt sich zunächst das eine Elektron festgehalten und hat dann für das zweite Elektron ein Problem der zwei Zentren, dessen Eigenwerte als Funktion des Abstandes der zwei Zentren numerisch berechnet werden können. Sodann löst er ebenfalls numerisch für das erste Elektron eine Gleichung, in der ein Eigenwert des obigen Problems eingeht, und die der Bewegung eines Elektrons in einem Zentralfeld entspricht. Die beiden Lösungen fügt er zusammen zu einer gewissen Näherungslösung des Zweielektronenproblems und macht dann schließlich eine Störungsrechnung nach der Schrödingerschen Vorschrift***. Trotz der guten Übereinstimmung, die er erhält, scheint es mir doch von Bedeutung zu sein, dies unzweifelhaft sehr wichtige Problem auch nach einer ganz anderen Methode anzugreifen. Dabei möchte ich auch einen sympathischen Zug des Ritzschen Verfahrens hervorheben, nämlich daß die bei den sukzessiven Näherungen erhaltenen Eigenwerte monoton abnehmen, und daß somit von der einen Seite hin eine exakte Grenze angegeben werden kann. Nach der Art der Abnahme der Eigenwertfolge lassen sich dann auch, wenigstens mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit, gewisse Schlüsse auf eine untere Grenze ziehen.

Das Verfahren mag hier ganz kurz skizziert werden. Wir nehmen an, die zu lösende Differentialgleichung sei in der Form gegeben

$$L[\psi(x)] + \lambda\, \varrho(x)\, \psi(x) = 0. \tag{1}$$

* G. W. Kellner, ZS. f. Phys. **44**, 91, 1927.

** J. C. Slater, Proc. Nat. Acad. Amer. **13**, 423, 1927.

*** E. Schrödinger, Quantisierung als Eigenproblem. Ann. d. Phys. **80**, 437, 1926.

$x$ soll hier mehrere Variable vertreten und die Gleichung somit eine partielle Differentialgleichung sein. $L[\psi]$ bedeutet einen linearen, homogenen, selbstadjungierten Differentialausdruck zweiter Ordnung. $\psi$ ist die gesuchte Funktion, $\varrho(x)$ die Dichtefunktion und $\lambda$ der Eigenwertparameter dieses Sturm-Liouvilleschen Eigenwertproblems*.

Wir denken uns die gesuchte Lösung nach irgend einem vollständigen System von Eigenfunktionen $\varphi_i$ entwickelt:

$$\psi = \sum_i c_i \varphi_i, \tag{2}$$

und unsere Aufgabe besteht nun darin, die Koeffizienten $c_i$ zu bestimmen. Der Index $i$ vertritt natürlich mehrere Indizes je nach der Anzahl der unabhängigen Variablen. Der Allgemeinheit halber setzen wir zunächst nicht voraus, daß die Funktionen $\varphi_i$ orthogonal zueinander sind, obwohl das für die Rechnungen bequemer wäre. Übrigens ist das Funktionsystem natürlich so zu wählen, daß der Differentialausdruck $L[\varphi_i]$ möglichst einfach erscheint, d. h. man nimmt mit Vorteil die Eigenfunktionen eines „benachbarten" Eigenwertproblems.

Gehen wir mit dem Ausdruck (2) in die Differentialgleichung (1) ein, so erhalten wir die durch geeignete Wahl der Koeffizienten $c_i$ und des Eigenwertparameters $\lambda$ indentisch zu erfüllende Gleichung:

$$\sum_i c_i \{L[\varphi_i] + \lambda \varrho \varphi_i\} = 0. \tag{3}$$

Um die Koeffizienten bzw. den Eigenwert zu bestimmen, verfahren wir folgendermaßen: Wir multiplizieren die Gleichung mit einer willkürlichen Eigenfunktion $\varphi_j$ und mit dem Raumelement der Variablen und integrieren über den ganzen Bereich der unabhängigen Variablen. Wir erhalten dann zur Bestimmung der unendlich vielen Koeffizienten $c_i$ die unendlich vielen linearen Gleichungen:

$$\sum_i c_i \{\lambda a_j^i + b_j^i\} = 0, \quad (j = 1, 2, \ldots); \tag{4}$$

dabei sind $a_j^i$ $b_j^i$ durch die folgenden Integrale bestimmt:

$$\left.\begin{aligned} a_j^i &= \int \varrho \varphi_i(x) \varphi_j(x)\, dx, \\ b_j^i &= \int L[\varphi_i(x)] \varphi_j(x)\, dx, \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

wo $dx$ das Raumelement der sämtlichen Variablen bedeutet. Daß die Koeffizienten $a_j^i$ in $i$ und $j$ symmetrisch sind, geht sofort aus der Definitions-

---

* Courant-Hilbert, Meth. d. math. Phys. V, § 5, 1.

gleichung hervor. Es sind aber auch die $b_j^i$ in $i$ und $j$ symmetrisch, weil der lineare Ausdruck $L[\psi]$ selbstadjungiert ist*.

Das Gleichungssystem (4) ist in den $c_i$ nur dann lösbar, wenn die Determinante verschwindet, d. h. wenn

$$D_\infty = \left| \lambda a_j^i + b_j^i \right| = 0. \tag{6}$$

Die Lösung dieser Säkulargleichung würde uns sämtliche Eigenwerte liefern. Doch interessiert uns in diesem Falle nur der kleinste Eigenwert und nur von dem wird künftig die Rede sein. Natürlich läßt sich die Säkulargleichung (6) nicht exakt lösen. Statt dessen geht man schrittweise vor und löst die sukzessiven Gleichungen

$$\left.\begin{array}{l} D_1 = \lambda a_1^1 + b_1^1 = 0, \\ D_2 = \begin{vmatrix} \lambda a_1^1 + b_1^1, & \lambda a_1^2 + b_1^2 \\ \lambda a_2^1 + b_2^1, & \lambda a_2^2 + b_2^2 \end{vmatrix} = 0, \\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ \text{usf.,} \end{array}\right\} \tag{6a}$$

und erhält für den ersten Eigenwert die Zahlenfolge

$$\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3 \ldots$$

Die Indizes geben dabei nur die betreffende Näherung an. Da die entsprechende Eigenfunktion uns weniger interessiert, wäre eigentlich nichts mehr über die Methode zu sagen, man brauchte nur zu einer genügend hohen Näherung zu gehen. Es hat sich aber als zweckmäßig erwiesen, bei den höheren Näherungen das Verfahren ein wenig zu modifizieren. Wenn auch die Lösung der Säkulargleichung uns keine prinzipiellen Schwierigkeiten bietet, so wird sie doch für jede weitere Näherung praktisch immer unbequemer. Wir bilden daher schon bei einer gewissen, sagen wir der $k$-ten Näherung, die entsprechende Eigenfunktion

$$\psi_k = \sum_{i=1}^{k} c_i^{(k)} \varphi_i, \tag{7}$$

d. h. wir bestimmen aus den Gleichungen

$$\sum_{i=1}^{k} c_i^{(k)} \left\{ \lambda_k a_j^i + b_j^i \right\} = 0, \ (j = 1, 2 \ldots k) \tag{7a}$$

die Koeffizienten $c_i^{(k)}$. Die so gebildete Näherung $\psi_k$ genügt der Gleichung

$$\int L[\psi_k] \psi_k \, dx = -\lambda_k \int \varrho \, \psi_k^2 \, dx. \tag{8}$$

* Es läßt sich dies bei gewöhnlichen Differentialgleichungen durch partielle Integration, bei partiellen Differentialgleichungen mit Hilfe des Gaußschen Satzes zeigen.

Multipliziert man nämlich der Reihe nach die Gleichung (7a) mit $c_1^{(k)}$, $c_2^{(k)}, \ldots, c_j^{(k)}, \ldots c_k^{(k)}$, und addieren die Gleichungen, so ergibt sich

$$\sum_{i,j=1}^{k} c_i^{(k)} c_j^{(k)} b_j^i = -\lambda_k \sum_{i,j=1}^{k} c_i^{(k)} c_j^{(k)} a_j^i, \tag{9}$$

und diese Gleichung ist ja offenbar mit Gleichung (8) identisch.

Für die weiteren Näherungen setzen wir nun statt Gleichung (2)

$$\psi = \sum_{i=1}^{k} c_i^{(k)} \varphi_i + \sum_{i=k+1}^{\infty} c_i \varphi_i = \psi_k + \sum_{i=k+1}^{\infty} c_i \varphi_i \tag{10}$$

und erhalten aus Gleichung (1)

$$L[\psi_k] + \lambda \varrho \psi_k + \sum_{i=k+1}^{\infty} c_i \{ L[\varphi_i] + \lambda \varrho \varphi_i \} = 0. \tag{11}$$

Multiplizieren wir diese Gleichung mit $\psi_k, \varphi_{k+1}, \ldots, \varphi_j, \ldots$, und integrieren, so ergibt sich

$$\left.\begin{aligned} & a_{(k)}^{(k)} (\lambda - \lambda_k) + \sum_{i=k+1}^{\infty} c_i \{ \lambda a_{(k)}^i + b_{(k)}^i \} = 0, \\ & \lambda a_j^{(k)} + b_j^{(k)} + \sum_{i=k+1}^{\infty} c_i \{ \lambda a_j^i + b_j^i \} = 0, \quad (j = k+1, \ldots). \end{aligned}\right\} \tag{12}$$

Die Bedeutung der Koeffizienten ist folgende:

$$\left.\begin{aligned} & a_{(k)}^{(k)} = \int \varrho \psi_k^2 \, dx = \sum_{i,j=1}^{k} c_i^{(k)} c_j^{(k)} a_j^i, \\ & a_{(k)}^i = a_i^{(k)} = \sum_{j=1}^{k} c_j^{(k)} a_j^i, \quad b_{(k)}^i = b_i^{(k)} = \sum_{j=1}^{k} c_j^{(k)} b_j^i. \end{aligned}\right\} \tag{12a}$$

Die zu lösende Säkulargleichung lautet nunmehr:

$$\begin{vmatrix} a_{(k)}^{(k)} (\lambda - \lambda_k), & \lambda a_{(k)}^{k+1} + b_{(k)}^{k+1}, & \ldots \\ \lambda a_{k+1}^{(k)} + b_{k+1}^{(k)}, & \lambda a_{k+1}^{k+1} + b_{k+1}^{k+1}, & \ldots \\ \ldots & \ldots & \ldots \end{vmatrix} \tag{13}$$

Dieses Verfahren kann man, wenn nötig, wiederholen und kann schließlich eigentlich zu einer beliebigen Näherung gehen. Praktisch wird das Verfahren ja begrenzt durch die sich immer häufende Anzahl der zu berechnenden Koeffizienten $a_j^i$ und $b_j^i$ (Störungsintegrale). In einfacheren Fällen dagegen, wo die Aufstellung von expliziten Formeln für die Koeffizienten sich leicht durchführen ließe, wäre die Leistungsfähigkeit des Verfahrens auch praktisch beinahe unbegrenzt.

Das Eigenwertproblem des Heliumatoms. Die Schrödingersche Gleichung für zwei Elektronen und einen $Z$-fach geladenen Kern lautet:

$$\Delta_1 \psi + \Delta_2 \psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2}\left(E + \frac{Ze^2}{r_1} + \frac{Ze^2}{r_2} - \frac{e^2}{r_{12}}\right)\psi = 0, \qquad (14)$$

wo $\Delta_1$ und $\Delta_2$ den Laplaceschen Operator $\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ im Koordinatenraum des ersten bzw. des zweiten Elektrons bedeuten. $r_1$ und $r_2$ sind die Abstände der Elektronen vom Kern, $r_{12}$ ihr gegenseitiger Abstand. In Polarkoordinaten, $r_1, \vartheta_1, \varphi_1, r_2, \vartheta_2, \varphi_2$, hat sie die Form*:

$$\begin{aligned}&\frac{1}{r_1^2}\frac{\partial}{\partial r_1}\left(r_1^2\frac{\partial \psi}{\partial r_1}\right) + \frac{1}{r_1^2}\left[\frac{1}{\sin\vartheta_1}\frac{\partial}{\partial \vartheta_1}\left(\sin\vartheta_1\frac{\partial\psi}{\partial\vartheta_1}\right) + \frac{1}{\sin^2\vartheta_1}\frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi_1^2}\right]\\ &+ \frac{1}{r_2^2}\frac{\partial}{\partial r_2}\left(r_2^2\frac{\partial \psi}{\partial r_2}\right) + \frac{1}{r_2^2}\left[\frac{1}{\sin\vartheta_2}\frac{\partial}{\partial \vartheta_2}\left(\sin\vartheta_2\frac{\partial\psi}{\partial\vartheta_2}\right) + \frac{1}{\sin^2\vartheta_2}\frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi_2^2}\right]\\ &+ \frac{8\pi^2 m}{h^2}\left(E + \frac{Ze^2}{r_1} + \frac{Ze^2}{r_2} - \frac{e^2}{r_{12}}\right) = 0. \qquad (14\text{a})\end{aligned}$$

Es ist nun bequemer, sich sogleich eine Gleichung zu verschaffen, die nur dimensionslose Größen enthält. Das ist leicht möglich, wenn wir als Längeneinheit den Radius der Grundbahn des Wasserstoffatoms oder Bruchteile davon, als Energieeinheit die Rydbergkonstante mal dem Planckschen Wirkungsquantum wählen. Es ist

$$R = \frac{2\pi^2 e^4 m}{h^3}, \quad a_\mathrm{H} = \frac{h^2}{4\pi^2 m e^2} = \frac{e^2}{2Rh}. \qquad (15)$$

Die Größe $\frac{8\pi^2 m}{h^2}$ ist gleich $\frac{4Rh}{e^4}$, und wir führen daher am besten die Substitutionen ein:

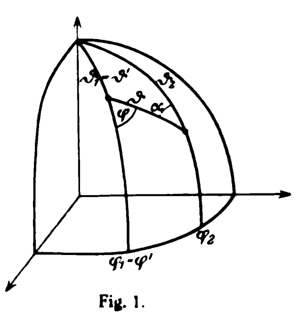
$$\left.\begin{aligned}&E = RhZ^2\lambda,\ r_1 = \frac{a_\mathrm{H}}{2Z}x_1,\ r_2 = \frac{a_\mathrm{H}}{2Z}x_2,\ r_{12} = \frac{a_\mathrm{H}}{2Z}x_{12},\\ &\frac{a_\mathrm{H}}{2Z} = \frac{e^2}{4RhZ}.\end{aligned}\right\} \qquad (16)$$

Wir erhalten dann die dimensionslose Gleichung:

$$\begin{aligned}&\frac{1}{x_1^2}\frac{\partial}{\partial x_1}\left(x_1^2\frac{\partial \psi}{\partial x_1}\right) + \frac{1}{x_1^2}\left[\frac{1}{\sin^2\vartheta_1}\frac{\partial}{\partial \vartheta_1}\left(\sin\vartheta_1\frac{\partial\psi}{\partial\vartheta_1}\right) + \frac{1}{\sin^2\vartheta_1}\frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi_1^2}\right]\\ &+ \frac{1}{x_2^2}\frac{\partial}{\partial x_2}\left(x_2^2\frac{\partial \psi}{\partial x_2}\right) + \frac{1}{x_2^2}\left[\frac{1}{\sin^2\vartheta_2}\frac{\partial}{\partial \vartheta_2}\left(\sin\vartheta_2\frac{\partial\psi}{\partial\vartheta_2}\right) + \frac{1}{\sin^2\vartheta_2}\frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi_2^2}\right]\\ &+ \left(\frac{\lambda}{4} + \frac{1}{x_1} + \frac{1}{x_2} - \frac{1}{Zx_{12}}\right)\psi = 0. \qquad (17)\end{aligned}$$

* Courant-Hilbert, Meth. d. math. Phys. IV, § 7, 2.

Wenn das Glied mit $1/x_{12}$ nicht da stände, so wäre die Gleichung in den Koordinaten $x_1$, $\vartheta_1$, $\varphi_1$, $x_2$, $\vartheta_2$, $\varphi_2$ separierbar, und wir könnten die Lösung sofort hinschreiben*. Es ist aber vorteilhaft, zuerst eine Koordinatentransformation durchzuführen, wodurch es gelingt, das Problem für den Grundzustand auf die Lösung einer partiellen Differentialgleichung in drei Variablen zurückzuführen.


Fig. 1.

Wir führen statt $\vartheta_1$, $\varphi_1$, $\vartheta_2$, $\varphi_2$ die neuen Variablen $\vartheta$, $\varphi$, $\vartheta'$, $\varphi'$ ein, die mit den ersten durch die Gleichungen

$$\left.\begin{aligned} \cos\vartheta &= \cos\vartheta_1\cos\vartheta_2 + \sin\vartheta_1\sin\vartheta_2\cos(\varphi_2-\varphi_1), \\ \sin\varphi\sin\vartheta &= \sin(\varphi_2-\varphi_1)\sin\vartheta_2, \\ \vartheta' &= \vartheta_1, \quad \varphi' = \varphi_1, \end{aligned}\right\} \tag{18}$$

verbunden sind. Die Bedeutung der neuen Variablen geht aus der Fig. 1 deutlich hervor. Wichtig ist, daß $x_{12}$ nicht mehr von den drei Variablen $\varphi$, $\vartheta'$, $\varphi'$, abhängig ist:

$$x_{12} = (x_1^2 + x_2^2 - 2\,x_1 x_2 \cos\vartheta)^{1/2}. \tag{19}$$

Mit Hilfe von Formeln der sphärischen Trigonometrie erhält man:

$$\left.\begin{aligned} &\frac{\partial\vartheta}{\partial\vartheta_1} = -\cos\varphi, \quad \frac{\partial\varphi}{\partial\vartheta_1} = \frac{\cos\vartheta}{\sin\vartheta}\sin\varphi, \quad \frac{\partial\vartheta'}{\partial\vartheta_1} = 1, \quad \frac{\partial\varphi'}{\partial\vartheta_1} = 0, \\ &\frac{\partial\vartheta}{\partial\varphi_1} = -\sin\vartheta'\sin\varphi, \quad \frac{\partial\varphi}{\partial\varphi_1} = -\left[\cos\vartheta' + \frac{\cos\vartheta}{\sin\vartheta}\sin\vartheta'\cos\varphi\right], \quad \frac{\partial\vartheta'}{\partial\varphi_1} = 0, \quad \frac{\partial\varphi'}{\partial\varphi_1} = 1, \\ &\frac{\partial\vartheta}{\partial\vartheta_2} = \cos\alpha, \quad \frac{\partial\varphi}{\partial\vartheta_2} = -\frac{\sin\alpha}{\sin\vartheta}, \quad \frac{\partial\vartheta'}{\partial\vartheta_2} = 0, \quad \frac{\partial\varphi'}{\partial\vartheta_2} = 0, \\ &\frac{\partial\vartheta}{\partial\varphi_2} = \sin\vartheta_2\sin\alpha, \quad \frac{\partial\varphi}{\partial\varphi_2} = \frac{\sin\vartheta_2}{\sin\vartheta}\cos\alpha, \quad \frac{\partial\vartheta'}{\partial\varphi_2} = 0, \quad \frac{\partial\varphi'}{\partial\varphi_2} = 0. \end{aligned}\right\} \tag{20}$$

Dabei bedeutet $\alpha$ den Winkel zwischen den Seiten $\vartheta_2$ und $\vartheta$ in dem aus den Kreisbögen $\vartheta_1$, $\vartheta_2$ und $\vartheta$ gebildeten sphärischen Dreieck. Die Funktionsdeterminante wird

$$\frac{\partial(\vartheta,\varphi,\vartheta',\varphi')}{\partial(\vartheta_1,\varphi_1,\vartheta_2,\varphi_2)} = \frac{\sin\vartheta_2}{\sin\vartheta}, \quad \text{bzw.} \quad \frac{\partial(\vartheta_1,\varphi_1,\vartheta_2,\varphi_2)}{\partial(\vartheta,\varphi,\vartheta',\varphi')} = \frac{\sin\vartheta}{\sin\vartheta_2}. \tag{21}$$

* A. Unsöld, Ann. d. Phys. 82, 355, 1927.

Wir berechnen nun ein paar Ausdrücke, die für das folgende von Bedeutung sind, nämlich

$$\left.\begin{aligned}
&\left(\frac{\partial \psi}{\partial \vartheta_1}\right)^2 + \frac{1}{\sin^2 \vartheta_1}\left(\frac{\partial \psi}{\partial \varphi_1}\right)^2 = F_1(\psi_\vartheta, \psi_\varphi, \psi_{\vartheta'}, \psi_{\varphi'}, \vartheta, \varphi, \vartheta') \\
&= \left(\frac{\partial \psi}{\partial \vartheta}\right)^2 + \left(\frac{\partial \psi}{\partial \varphi}\right)^2 \left[\frac{\cos^2 \vartheta}{\sin^2 \vartheta} + 2\,\frac{\cos\vartheta \cos\vartheta'}{\sin\vartheta \sin\vartheta'} \cos\varphi + \frac{\cos^2 \vartheta'}{\sin^2 \vartheta'}\right] + \left(\frac{\partial \psi}{\partial \vartheta'}\right)^2 \\
&+ \frac{1}{\sin^2 \vartheta'}\left(\frac{\partial \psi}{\partial \varphi'}\right)^2 + 2\,\frac{\partial \psi}{\partial \vartheta}\frac{\partial \psi}{\partial \varphi}\frac{\cos\vartheta'}{\sin\vartheta'}\sin\varphi - 2\,\frac{\partial \psi}{\partial \vartheta}\frac{\partial \psi}{\partial \vartheta'}\cos\varphi \\
&- 2\,\frac{\partial \psi}{\partial \vartheta}\frac{\partial \psi}{\partial \varphi'}\frac{\sin\varphi}{\sin\vartheta} + 2\,\frac{\partial \psi}{\partial \varphi}\frac{\partial \psi}{\partial \vartheta'}\frac{\cos\vartheta}{\sin\vartheta}\sin\varphi \\
&- 2\,\frac{\partial \psi}{\partial \varphi}\frac{\partial \psi}{\partial \varphi'}\frac{1}{\sin\vartheta'}\left[\frac{\cos\vartheta'}{\sin\vartheta'} + \frac{\cos\vartheta}{\sin\vartheta}\cos\varphi\right], \\
&\left(\frac{\partial \psi}{\partial \vartheta_2}\right)^2 + \frac{1}{\sin^2 \vartheta_2}\left(\frac{\partial \psi}{\partial \varphi_2}\right)^2 = F_2(\psi_\vartheta, \psi_\varphi, \vartheta) = \left(\frac{\partial \psi}{\partial \vartheta}\right)^2 + \frac{1}{\sin^2 \vartheta}\left(\frac{\partial \psi}{\partial \varphi}\right)^2.
\end{aligned}\right\} \quad (22)$$

Unsere Differentialgleichung (17) ist die Eulersche Gleichung eines Variationsproblems, in dem die linken Seiten der beiden Gleichungen (22) auftreten. Bei der Transformation einer Eulerschen Gleichung in neue Variable hat man den Variationsausdruck mit der Funktionsdeterminante zu multiplizieren, sodann die Eulersche Gleichung dieses Ausdrucks zu bilden und dann wieder mit der Funktionsdeterminante zu dividieren*. Ich brauche den ganzen Variationsausdruck nicht hinzuschreiben, es ergibt sich, wie man leicht einsieht, daß wir in der Differentialgleichung

$$\frac{1}{\sin\vartheta_1}\frac{\partial}{\partial \vartheta_1}\left(\sin\vartheta_1 \frac{\partial \psi}{\partial \vartheta_1}\right) + \frac{1}{\sin^2\vartheta_1}\frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi_1^2}$$

durch

$$\frac{1}{\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial \vartheta}\left(\sin\vartheta \frac{\partial F_1}{\partial \psi_\vartheta}\right) + \frac{\partial}{\partial \varphi}\left(\frac{\partial F_1}{\partial \psi_\varphi}\right) + \frac{1}{\sin\vartheta'}\frac{\partial}{\partial \vartheta'}\left(\sin\vartheta' \frac{\partial F_1}{\partial \psi_{\vartheta'}}\right) + \frac{\partial}{\partial \varphi'}\left(\frac{\partial F_1}{\partial \psi_{\varphi'}}\right),$$

$$\frac{1}{\sin\vartheta_2}\frac{\partial}{\partial \vartheta_2}\left(\sin\vartheta_2 \frac{\partial \psi}{\partial \vartheta_2}\right) + \frac{1}{\sin^2\vartheta_2}\frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi_2^2}$$

durch

$$\frac{1}{\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial \vartheta}\left(\sin\vartheta \frac{\partial F_2}{\partial \psi_\vartheta}\right) + \frac{\partial}{\partial \varphi}\left(\frac{\partial F_2}{\partial \psi_\varphi}\right)$$

zu ersetzen haben.

* Courant-Hilbert, Meth. d. math. Phys. IV, § 7, 1.

Die transformierte Gleichung lautet:

$$L[\psi] + \lambda\,\psi = 0,$$

$$\left.\begin{aligned} L[\psi] = {} & \frac{4}{x_1^2}\frac{\partial}{\partial x_1}\left(x_1^2\frac{\partial\psi}{\partial x_1}\right) + \frac{4}{x_1^2}\left[\frac{1}{\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\sin\vartheta\,\frac{\partial\psi}{\partial\vartheta}\right) + A_1[\psi]\right] \\ & + \frac{4}{x_2^2}\frac{\partial}{\partial x_2}\left(x_2^2\frac{\partial\psi}{\partial x_2}\right) + \frac{4}{x_2^2}\left[\frac{1}{\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\sin\vartheta\,\frac{\partial\psi}{\partial\vartheta}\right) + A_2[\psi]\right] \\ & + 4\left(\frac{1}{x_1} + \frac{1}{x_2} - \frac{1}{Z\,x_{12}}\right)\psi, \end{aligned}\right\}\quad(23)$$

$$\left.\begin{aligned} A_1[\psi] = {} & \frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi^2}\left[\frac{\cos^2\vartheta}{\sin^2\vartheta} + 2\frac{\cos\vartheta\cos\vartheta'}{\sin\vartheta\sin\vartheta'}\cos\varphi + \frac{\cos^2\vartheta'}{\sin^2\vartheta'}\right] \\ & + \frac{1}{\sin\vartheta'}\frac{\partial}{\partial\vartheta'}\left(\sin\vartheta'\,\frac{\partial\psi}{\partial\vartheta'}\right) + \frac{1}{\sin^2\vartheta'}\frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi'^2} \\ & + 2\frac{\partial^2\psi}{\partial\vartheta\,\partial\varphi}\frac{\cos\vartheta'}{\sin\vartheta'}\sin\varphi - 2\frac{\partial^2\psi}{\partial\vartheta\,\partial\vartheta'}\cos\varphi - 2\frac{\partial^2\psi}{\partial\vartheta\,\partial\varphi'}\frac{\sin\varphi}{\sin\vartheta'}, \\ & + 2\frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi\,\partial\vartheta'}\frac{\cos\vartheta}{\sin\vartheta}\sin\varphi - 2\frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi\,\partial\varphi'}\frac{1}{\sin\vartheta'}\left[\frac{\cos\vartheta'}{\sin\vartheta'} + \frac{\cos\vartheta}{\sin\vartheta}\cos\varphi\right], \\ A_2[\psi] = {} & \frac{1}{\sin^2\vartheta}\frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi^2}. \end{aligned}\right\}\quad(24)$$

Die selbstadjungierte Form erhält die Gleichung durch Multiplikation mit der Dichtefunktion $x_1^2\,x_2^2\sin\vartheta\sin\vartheta'$.

Die Vereinfachung des Problems besteht nun darin, daß man Lösungen finden kann, die von $\varphi$, $\vartheta'$ und $\varphi'$ gar nicht abhängen, und die somit Lösungen der dreidimensionalen Gleichung sind, die man erhält, wenn man in Gleichung (23) die Glieder $A_1[\psi]$ und $A_2[\psi]$ einfach wegläßt. Wäre unsere transformierte Gleichung, unter Weglassung des Gliedes mit $1/x_{12}$, in den neuen Koordinaten separierbar, wenn auch nur teilweise, so daß man die Lösung in der Form ansetzen könnte

$$\psi = \Psi(x_1, x_2, \vartheta)\,\Phi(\varphi, \vartheta', \varphi'),$$

so wäre die Sache ohne weiteres klar. Das ist aber nicht der Fall, denn durch die Koordinatentransformation ist die Separierbarkeit der Gleichung völlig zerstört worden.

Man kann sich zwar die obige Behauptu[illegible]
plausibel machen, indem man sich auf gewisse

Eigenfunktion stützt*. Sie gilt aber nicht nur für den Grundzustand, sondern auch für eine dreifach unendliche Mannigfaltigkeit von Lösungen. Ich will dies durch besondere Überlegungen nicht begründen, da es sich als eine direkte Folge unseres Lösungsverfahrens erweist.

Zur Lösung der Differentialgleichung (23) wählen wir nun irgend ein vollständiges System von Funktionen in den sechs Variabeln, z. B.

$$\left.\begin{aligned} \varphi_{n_1 n_2 l m l' m'} &= X_{n_1 l}(x_1)\, X_{n_2 l}(x_2)\, Y_{l m}(\vartheta)\, Z_m(\varphi)\, Y_{l' m'}(\vartheta')\, Z_{m'}(\varphi), \\ X_{n l}(x) &= e^{-\frac{x}{2}}\, x^l\, L_{n+l}^{2l+1}(x),\; Y_{l m}(\vartheta) = P_l^m(\cos\vartheta),\; Z_m(\varphi) = e^{i m \varphi}. \end{aligned}\right\} \quad (25)$$

Es bedeutet $L_{n+l}^{2l+1}(x)$ die $2l+1$-te Ableitung des $n+l$-ten Laguerreschen Polynoms**, $P_l^m(\cos\vartheta)$ eine Legendresche Kugelfunktion*** höherer Ordnung.

Die Funktionen $\varphi_{n_1 n_2 l m l' m'}$ bilden als Lösungen die Differentialgleichung

$$\begin{aligned} &\frac{1}{x_1}\frac{\partial}{\partial x_1}\left(x_1^2 \frac{\partial \psi}{\partial x_1}\right) + \frac{1}{x_2}\frac{\partial}{\partial x_2}\left(x_2^2 \frac{\partial \psi}{\partial x_2}\right) \\ &+ \left(\frac{1}{x_1} + \frac{1}{x_2}\right)\left\{\left[\frac{1}{\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\sin\vartheta\,\frac{\partial\psi}{\partial\vartheta}\right) + \frac{1}{\sin^2\vartheta}\frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi^2}\right]\right. \\ &\left. + \left[\frac{1}{\sin\vartheta'}\frac{\partial}{\partial\vartheta'}\left(\sin\vartheta'\,\frac{\partial\psi}{\partial\vartheta'}\right) + \frac{1}{\sin^2\vartheta'}\frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi'^2}\right]\right\} - \left(\frac{x_1}{4} + \frac{x_2}{4}\right)\psi + \lambda\psi = 0, \end{aligned} \quad (26)$$

mit den Eigenwerten

$$\lambda_{n_1 n_2 l m l' m'} = n_1 + n_2 + l'(l'+1) \quad (26\,a)$$

ein vollständiges Funktionensystem. Sie sind aber nicht mit der Dichtefunktion $x_1^2 x_2^2 \sin\vartheta \sin\vartheta'$, sondern mit $x_1 x_2 \sin\vartheta \sin\vartheta'$ orthogonal. Für $y = e^{-\frac{x}{2}} L_{n+l}^{2l+1}(x)$ gilt die Differentialgleichung (siehe die soeben zitierten Artikel von Schrödinger)

$$x y'' + (2l+2) y' + \left(-\frac{x}{4} + n\right) y = 0, \quad (26\,b)$$

* Vgl. die früher zitierte Arbeit von Kellner. Die von ihm vorausgesetzten Eigenschaften der ersten Eigenfunktion des He-Atoms sind zwar richtig, die Begründung dafür scheint mir aber ziemlich unklar, weil er die soeben erwähnte Separierbarkeit der Gleichung voraussetzt.

** Courant-Hilbert, Meth. d. math. Phys. II, § 10, 5; E. Schrödinger, Quantisierung als Eigenwertproblem. Ann. d. Phys. **80**, 427, 1926; Mathem. Anhang S. 483.

*** Courant-Hilbert, Meth. d. math. Phys. II, § 8, 1, V, § 9, 1 und VII, § 3, 4.

und für $z = x^l y = e^{-\frac{x}{2}} x^l L_{n+l}^{2l+1}(x) = X_{nl}(x)$, wie man leicht nachrechnet,

$$\frac{1}{x}(x^2 z')' - \frac{l(l+1)}{x} z - \frac{x}{4} Z + n z = 0. \tag{26c}$$

$Y_{lm}(\vartheta) = P_l^m(\cos\vartheta)\, e^{i m \varphi}$ sind allgemeine Laplacesche Kugelfunktionen* und gehorchen der Differentialgleichung

$$\frac{1}{\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\sin\vartheta\frac{\partial Y}{\partial\vartheta}\right) + \frac{1}{\sin^2\vartheta}\frac{\partial^2 Y}{\partial\varphi^2} + l(l+1) = 0. \tag{26d}$$

Man bestätigt nun leicht die beiden Gleichungen (26) und (26a).

Beim Eintragen der Funktionen (25) in den linearen Ausdruck $L[\psi]$ Gleichung (24) ergibt sich

$$\begin{aligned} L[\varphi_{n_1 n_2 l m l' m'}] = {} & \left[2 - 4\frac{n_1 - 1}{x_1} - 4\frac{n_2 - 1}{x_2} - \frac{4}{Z x_{12}}\right]\varphi_{n_1 n_2 l m l' m'} \\ & + \frac{4}{x_1^2}\left[\frac{m^2}{\sin^2\vartheta}\varphi_{n_1 n_2 l m l' m'} + A_1[\varphi_{n_1 n_2 l m l' m'}]\right], \end{aligned} \tag{27}$$

und insbesondere für $m = l' = m' = 0$

$$L[\varphi_{n_1 n_2 l 000}] = \left[2 - 4\frac{n_1 - 1}{x_1} - 4\frac{n_2 - 1}{x_2} - \frac{4}{Z x_{12}}\right]\varphi_{n_1 n_2 l 000}. \tag{27a}$$

Dieser letzte Ausdruck ist von $\varphi, \vartheta'$ und $\varphi'$ unabhängig, und wegen der Orthogonalität von $Z_m(\varphi)$, $Y_{l'm'}(\vartheta')$ und $Z_{m'}(\varphi')$ verschwinden daher sämtliche den $a_j^i$ und $b_j^i$, Gleichung (5) entsprechenden Koeffizienten

$$a_{n_1' n_2' l^{(1)} m l' m'}^{n_1 n_2 l 000} \quad \text{und} \quad b_{n_1' n_2' l^{(1)} m l' m'}^{n_1 n_2 l 000},$$

wenn irgend einer der Indizes $m, l', m'$ von Null verschieden ist. Es müssen aber dann auch die zu ihnen symmetrischen Koeffizienten verschwinden, da unsere Differentialgleichung (23), mit $x_1^2 x_2^2 \sin\vartheta \sin\vartheta'$ multipliziert, selbstadjungiert ist. Es läßt sich aber dann aus der Säkulargleichung (6) eine Teildeterminante abspalten, die nur Glieder vom Typus $a_{n_1' n_2' l' 000}^{n_1 n_2 l 000}$, $b_{n_1' n_2' l' 000}^{n_1 n_2 l 000}$ enthält, und die, gleich Null gesetzt, uns einen

* Courant-Hilbert, Meth. d. math. Phys. V, § 9, 4 und VII, § 4, 1.

kleineren Teil der Eigenwerte des ganzen Problems liefert. Diese Eigenwerte sind aber die Eigenwerte der dreidimensionalen Gleichung

$$\left.\begin{aligned} & L[\psi] + \lambda\psi = 0, \\ & L[\psi] = \frac{4}{x_1^2}\frac{\partial}{\partial x_1}\left(x_1^2\frac{\partial\psi}{\partial x_1}\right) + \frac{4}{x_2^2}\frac{\partial}{\partial x_2}\left(x_2^2\frac{\partial\psi}{\partial x_2}\right) \\ & \quad + \left(\frac{4}{x_1^2} + \frac{4}{x_2^2}\right)\left[\frac{1}{\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\sin\vartheta\frac{\partial\psi}{\partial\vartheta}\right)\right] + \left(\frac{4}{x_1} + \frac{4}{x_2} - \frac{4}{Z x_{12}}\right)\psi. \end{aligned}\right\} \quad (28)$$

Zur Lösung dieser Gleichung ziehen wir in Übereinstimmung mit Gleichung (25) die folgenden dreidimensionalen Eigenfunktionen heran. die wir der Bequemlichkeit halber gleichzeitig normieren*:

$$\left.\begin{aligned} \varphi_{n_1 n_2 l} &= X_{n_1 l}(x_1)\, X_{n_2 l}(x_2)\, Y_l(\vartheta), \\ X_{n l}(x) &= \sqrt{\frac{(n-l-1)!}{2n(n+l)!}}\, e^{-\frac{x}{2}}\, x^l\, \frac{L_{n+l}^{2l+1}(x)}{(n+l)!}, \\ Y_l(\vartheta) &= \sqrt{\frac{2l+1}{2}}\, P_l(\cos\vartheta). \end{aligned}\right\} \quad (29)$$

Es ergibt sich dann für $L[\varphi_{n_1 n_2 l}]$ ein Ausdruck, der dem Ausdruck (27 a) entspricht,

$$L[\varphi_{n_1 n_2 l}] = \left[2 - 4\frac{n_1 - 1}{x_1} - 4\frac{n_2 - 1}{x_2} - \frac{4}{Z x_{12}}\right]\varphi_{n_1 n_2 l}. \quad (30)$$

Statt nun immer wieder auf die schon gewonnenen Formeln (2) bis (6) hinzuweisen, wiederhole ich lieber das Verfahren mit neuen. der Aufgabe besser angemessenen Bezeichnungen, und setze die Lösung in der Form an

$$\psi = \sum_{n_1 n_2 l} c_{n_1 n_2 l}\, \varphi_{n_1 n_2 l}, \quad (31)$$

die in die Differentialgleichung (28) eingetragen folgende, identisch zu erfüllende Gleichung liefert,

$$\sum_{n_1 n_2 l} c_{n_1 n_2 l}\left(\lambda + 2 - 4\frac{n_1 - 1}{x_1} - 4\frac{n_2 - 1}{x_2} - \frac{4}{Z x_{12}}\right)\varphi_{n_1 n_2 l} = 0. \quad (32)$$

* Vgl. die zitierten Arbeiten von E. Schrödinger und A. Unsöld.

Wir multiplizieren nun wieder mit einer willkürlichen Eigenfunktion $\varphi_{n_1' n_2' l'}$ und der Dichtefunktion $x_1^2 x_2^2 \sin\vartheta$ und integrieren über den Bereich der sämtlichen Variablen. Es ergibt sich dann das folgende lineare Gleichungssystem in den unbekannten Koeffizienten $c_{n_1 n_2 l}$,

$$\sum_{n_1 n_2 l} c_{n_1 n_2 l} \left[ h_{n_1' n_2' l'}^{n_1 n_2 l} - \frac{2}{Z} H_{n_1' n_2' l'}^{n_1 n_2 l} \right] = 0, \tag{33}$$

$$\left.\begin{aligned} h_{n_1' n_2' l'}^{n_1 n_2 l} = (\lambda + 2) & \int_0^\infty X_{n_1 l}(x_1) X_{n_1' l'}(x_1) x_1^2 \, d x_1 \cdot \int_0^\infty X_{n_2 l}(x_2) X_{n_2' l'}(x_2) x_2^2 \, d x_2 \\ & \cdot \int_0^\pi Y_l(\vartheta) Y_{l'}(\vartheta) \sin\vartheta \, d\vartheta \\ - 4(n_1 - 1) & \int_0^\infty X_{n_1 l}(x_1) X_{n_1' l'}(x_1) x_1 \, d x_1 \cdot \int_0^\infty X_{n_2 l}(x_2) X_{n_2' l'}(x_2) x_2^2 \, d x_2 \\ & \cdot \int_0^\pi Y_l(\vartheta) Y_{l'}(\vartheta) \sin\vartheta \, d\vartheta \\ - 4(n_2 - 1) & \int_0^\infty X_{n_1 l}(x_1) X_{n_2' l'}(x_1) x_1^2 \, d x_1 \cdot \int_0^\infty X_{n_2 l}(x_2) X_{n_2 l'}(x_2) x_2 \, d x_2 \\ & \cdot \int_0^\pi Y_l(\vartheta) Y_{l'}(\vartheta) \sin\vartheta \, d\vartheta, \end{aligned}\right\} \tag{33a}$$

$$H_{n_1' n_2' l'}^{n_1 n_2 l} = 2 \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^\pi \frac{1}{r_{12}} \left\{ X_{n_1 l}(x_1) X_{n_1' l'}(x_1) X_{n_2 l}(x_2) X_{n_2' l'}(x_2) Y_l(\vartheta) Y_{l'}(\vartheta) x_1^2 x_2^2 \sin\vartheta \right\} d x_1 \, d x_2 \, d\vartheta. \tag{33b}$$

Der Eigenwertparameter $\lambda$ ist hier in dem Ausdruck für $h_{n_1' n_2' l'}^{n_1 n_2 l}$ enthalten. Die in diesem Ausdruck auftretenden Integrale sind, mit Hilfe der Schrödingerschen Formel für bestimmte Integrale über Produkte zweier Laguerreschen Orthogonalfunktionen*, leicht auszuwerten. Es ergibt sich, wie man an Hand dieser Formel leicht bestätigt,

---

* E. Schrödinger, Quantisierung als Eigenwertproblem. Ann. d. Phys. 80, 437, 1926. Math. Anhang.

$$
\left.
\begin{aligned}
&\int_0^\infty X_{nl}(x)\, x^2\, dx = 1, \\
&\int_0^\infty X_{nl}(x)\, X_{n\pm\nu,l}(x)\, x^2\, dx = 0, \quad (\nu = 2, 3, \ldots), \\
&\int_0^\infty X_{nl}(x)\, X_{n+1,l}(x)\, x^2\, dx = -\frac{1}{2}\sqrt{\left(1-\frac{l}{n}\right)\left(1+\frac{l}{n+1}\right)}, \\
&\int_0^\infty X_{nl}(x)\, X_{n-1,l}(x)\, x^2\, dx = -\frac{1}{2}\sqrt{\left(1-\frac{l}{n-1}\right)\left(1+\frac{l}{n}\right)}, \\
&\int_0^\infty X_{nl}^2(x)\, x\, dx = \frac{1}{2n}, \\
&\int_0^\infty X_{nl}(x)\, X_{n'l}(x)\, x\, dx = 0, \quad (n' \neq n),
\end{aligned}
\right\} \tag{34}
$$

und für die Integrale über die Kugelfunktionen in bekannter Weise

$$
\int_0^\pi Y_l(\vartheta)\, Y_{l'}(\vartheta) \sin\vartheta\, d\vartheta = \delta_{ll'}, \quad \delta_{ll'} = \begin{cases} 1, & \text{wenn } l' = l \\ 0, & \;\;\text{„}\;\; l' \neq l \end{cases}. \tag{34a}
$$

Es wird demnach

$$
\begin{aligned}
h^{n_1 n_2 l}_{n_1' n_2' l'} = \delta_{ll'} \Bigg\{ &(\lambda + 2)\left[\delta_{n_1 n_1'} - \delta_{n_1-1,n_1'} \cdot \frac{1}{2}\sqrt{\left(1-\frac{l}{n_1-1}\right)\left(1+\frac{l}{n_1}\right)} \right. \\
&\qquad \left. - \delta_{n_1+1,n_1'}\frac{1}{2}\sqrt{\left(1-\frac{l}{n_1}\right)\left(1+\frac{l}{n_1+1}\right)}\right] \\
&\cdot\left[\delta_{n_2 n_2'} - \delta_{n_2-1,n_2'}\frac{1}{2}\sqrt{\left(1-\frac{l}{n_2-1}\right)\left(1+\frac{l}{n_2}\right)} \right. \\
&\qquad \left. - \delta_{n_2+1,n_2'}\frac{1}{2}\sqrt{\left(1-\frac{l}{n_2}\right)\left(1+\frac{l}{n_2+1}\right)}\right] \\
&- 2\left(1-\frac{1}{n_1}\right)\delta_{n_1 n_1'}\left[\delta_{n_2 n_2'} - \delta_{n_2-1,n_2'}\frac{1}{2}\sqrt{\left(1-\frac{l}{n_2-1}\right)\left(1+\frac{l}{n_2}\right)} \right. \\
&\qquad \left. - \delta_{n_2+1,n_2'}\frac{1}{2}\sqrt{\left(1-\frac{l}{n_2}\right)\left(1+\frac{l}{n_2+1}\right)}\right] \\
&- 2\left(1-\frac{1}{n_2}\right)\delta_{n_2 n_2'}\left[\delta_{n_1 n_1'} - \delta_{n_1-1,n_1'}\frac{1}{2}\sqrt{\left(1-\frac{l}{n_1-1}\right)\left(1+\frac{l}{n_1}\right)} \right. \\
&\qquad \left. - \delta_{n_1+1,n_1'}\frac{1}{2}\sqrt{\left(1-\frac{l}{n_1}\right)\left(1+\frac{l}{n_1+1}\right)}\right]\Bigg\}.
\end{aligned} \tag{35}
$$

Wie man aus (34) ersieht, sind die $X_{nl}(x)$ nicht mit der Dichtefunktion $x^2$, sondern mit $x$ zueinander orthogonal. Das ist für die aus den mittleren Gliedern der Gleichung (32) stammenden Integrale sehr vorteilhaft. Auch sind sie mit $x^2$ zueinander orthogonal, sobald die Indizes $n$ zweier Funktionen sich um mehr als Eins unterscheiden.

Für die $H_{n_1' n_2' l'}^{n_1 n_2 l}$ kann man keine allgemeine explizite Formel aufstellen. Doch ist die Integration bedeutend erleichtert worden, dadurch, daß $n_1$ und $n_2$ nicht wie bei den wirklichen Wasserstoffeigenfunktionen in den Argumenten der Laguerrepolynome auftreten. Bezüglich der Integration will ich mich nur auf die Bemerkung beschränken, daß $x_{12}$ nach Kugelfunktionen von $\vartheta$ entwickelt werden muß:

$$\begin{aligned}\frac{1}{x_{12}} &= \frac{1}{\sqrt{x_1^2 + x_2^2 - 2x_1 x_2 \cos\vartheta}} \\ &= \begin{cases}\dfrac{1}{x_1} P_0(\cos\vartheta) + \dfrac{x_2}{x_1^2} P_1(\cos\vartheta) + \dfrac{x_2^2}{x_1^3} P_2(\cos\vartheta) + \cdots, & \text{wenn } x_2 > x_1, \\ \dfrac{1}{x_2} P_0(\cos\vartheta) + \dfrac{x_1}{x_2^2} P_1(\cos\vartheta) + \dfrac{x_1^2}{x_2^3} P_2(\cos\vartheta) + \cdots, & \phantom{\text{wenn }} x_2 < x_1.\end{cases}\end{aligned} \tag{36}$$

Es sind noch einige Vereinfachungen möglich, die auf die Zusammenfassung der Terme in ein Par-He- und ein Ortho-He-System beruhen. Wir können auch als Eigenfunktionen die linearen Kombinationen

$$\varphi^s_{n_1 n_2 l} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_{n_1 n_2 l} + \varphi_{n_2 n_1 l}), \quad \varphi^a_{n_1 n_2 l} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_{n_1 n_2 l} - \varphi_{n_2 n_1 l}) \tag{37}$$

wählen. Es läßt sich dann zeigen, daß die Determinante Gleichung (6) noch in zwei Teildeterminanten zerfällt, von denen die eine symmetrischen, die andere antisymmetrischen Lösungen entspricht. Wir interessieren uns in diesem Falle nur für die symmetrischen Lösungen. Setzen wir die Lösung nur als Linearkombination von den $\varphi^s_{n_1 n_2 l}$ an,

$$\psi = \sum_{n_1 n_2 l} c^s_{n_1 n_2 l}\, \varphi^s_{n_1 n_2 l}, \tag{31 b}$$

so bewirkt das nur eine kleine Änderung der Gleichung (33). Man findet

$$\begin{gathered}\sum_{n_1 n_2 l} c^s_{n_1 n_2 l}\left[\mathfrak{h}_{n_1' n_2' l'}^{n_1 n_2 l} - \frac{2}{Z}\mathfrak{H}_{n_1' n_2' l'}^{n_1 n_2 l}\right] = 0, \\ \mathfrak{h}_{n_1' n_2' l'}^{n_1 n_2 l} = h_{n_1' n_2' l'}^{n_1 n_2 l} + h_{n_2' n_1' l'}^{n_1 n_2 l}, \quad \mathfrak{H}_{n_1' n_2' l'}^{n_1 n_2 l} = H_{n_1' n_2' l'}^{n_1 n_2 l} + H_{n_2' n_1' l'}^{n_1 n_2 l}.\end{gathered} \tag{33c}$$

Für Helium ist die Kernladung $Z = 2$, so daß der Faktor $2/Z$ wegfällt. Unsere Aufgabe ist nun, die kleinste Wurzel der der Gleichung (33c) entsprechenden Säkulargleichung zu finden.





Die Eigenfunktionen kann man nun in verschiedener Weise ordnen. z. B. in Gruppen nach steigender Summe der beiden Indizes $n_1$ und $n_2$:

$$\varphi^s_{110},\ \varphi^s_{120},\ \underline{\varphi^s_{130},\ \varphi^s_{220},\ \varphi^s_{221}},\ \underline{\varphi^s_{140},\ \varphi^s_{230},\ \varphi^s_{231}},$$
$$\underline{\varphi^s_{150},\ \varphi^s_{240},\ \varphi^s_{241},\ \varphi^s_{330},\ \varphi^s_{331},\ \varphi^s_{332}},\ \cdots$$

oder nach dem größeren der beiden Indizes $n_1$ und $n_2$,

$$\varphi^s_{110},\ \underline{\varphi^s_{120},\ \varphi^s_{220},\ \varphi^s_{221}},\ \underline{\varphi^s_{130},\ \varphi^s_{230},\ \varphi^s_{231},\ \varphi^s_{330},\ \varphi^s_{331},\ \varphi^s_{332}},\ \cdots$$

Für die Rechnungen habe ich es als zweckmäßig gefunden, zunächst nur diejenigen mit $l = 0$, sodann die mit $l = 1$, usw., zu berücksichtigen. Man muß dabei jedesmal so weit gehen, daß eine weitere Änderung des Eigenwertes nicht zu erwarten ist.

Die erste Eigenfunktion $\varphi_{110}$ liefert den von Unsöld berechneten Wert. Berücksichtigt man weiter die drei nächsten Funktionen $\varphi_{120}$, $\varphi_{130}$ und $\varphi_{220}$, so ist der Grenzwert bei $l = 0$ schon beinahe erreicht. $\varphi_{140}$, $\varphi_{230}$, $\varphi_{330}$ bewirken jede eine Änderung von nur 1 bis 2 in der vierten Dezimale, und der Einfluß der weiteren Funktionen ist wahrscheinlich noch viel kleiner. Ich zeige hier die Rechnungen bei dieser siebenten Näherung.

Tabelle 1.

| $-h^{n_1 n_2 l}_{n'_1 n'_2 l'}$ | 110 | 120 | 130 | 220 | 140 | 230 | 330 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 110 | $2(-\lambda-2)$ | $\lambda+2$ | 0 | $-\frac{1}{2}\lambda-1$ | 0 | 0 | 0 |
| 120 | $\lambda+2$ | $-\frac{5}{4}\lambda-1{,}5$ | $\frac{1}{2}\lambda+1$ | $\lambda+1$ | 0 | $-\frac{1}{4}\lambda-0{,}5$ | 0 |
| 130 | 0 | $\frac{1}{2}\lambda+1$ | $-\lambda-\frac{2}{3}$ | $-\frac{1}{2}\lambda-1$ | $\frac{1}{2}\lambda+1$ | $\frac{1}{2}\lambda+\frac{1}{3}$ | 0 |
| 220 | $-\frac{1}{2}\lambda-1$ | $\lambda+1$ | $-\frac{1}{2}\lambda-1$ | $2(-\lambda)$ | 0 | $\lambda+1$ | $-\frac{1}{2}\lambda-1$ |
| 140 | 0 | 0 | $\frac{1}{2}\lambda+1$ | 0 | $-\lambda-0{,}5$ | $-\frac{1}{4}\lambda-0{,}5$ | 0 |
| 230 | 0 | $-\frac{1}{4}\lambda-0{,}5$ | $\frac{1}{2}\lambda+\frac{1}{3}$ | $\lambda+1$ | $-\frac{1}{4}\lambda-0{,}5$ | $-\frac{5}{4}\lambda-\frac{1}{6}$ | $\lambda+\frac{2}{5}$ |
| 330 | 0 | 0 | 0 | $-\frac{1}{2}\lambda-1$ | 0 | $\lambda+\frac{3}{3}$ | $2(-\lambda-\frac{3}{3})$ |

Tabelle 2.

| $H^{n_1 n_2 l}_{n'_1 n'_2 l'}$ | 110 | 120 | 130 | 220 | 140 | 230 | 330 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 110 | 2 . 0,6250 | — 0,3125 | — 0,1250 | 0,1875 | — 0,0469 | 0,0312 | 0,0312 |
| 120 | — 0,3125 | 0,4687 | — 0,0625 | — 0,2969 | — 0,0469 | 0,0313 | — 0,0078 |
| 130 | — 0,1250 | — 0,0625 | 0,2812 | 0,1094 | — 0,0429 | — 0,1172 | — 0,0208 |
| 220 | 0,1875 | — 0,2969 | 0,1094 | 2 . 0,3008 | 0,0410 | — 0,1992 | 0,1094 |
| 140 | — 0,0469 | — 0,0469 | — 0,0429 | 0,0410 | 0,2120 | 0,0411 | — 0,0078 |
| 230 | 0,0312 | 0,0313 | — 0,1172 | — 0,1992 | 0,0411 | 0,2851 | — 0,1876 |
| 330 | 0,0312 | — 0,0078 | — 0,0208 | 0,1094 | — 0,0078 | — 0,1876 | 2 . 0,1992 |

Gleichung (37).

$$D_7 = \begin{vmatrix} 2(-\lambda-1{,}3750), & \lambda+1{,}6875, & -0{,}1250, & -\frac{1}{2}\lambda-0{,}8125, & -0{,}0469, & 0{,}0312, & 0{,}0312 \\ \lambda+1{,}6875, & -\frac{5}{4}\lambda-1{,}0313, & \frac{1}{2}\lambda+0{,}9375, & \lambda+0{,}7031, & -0{,}0469, & -\frac{1}{4}\lambda-0{,}4687, & -0{,}0078 \\ -0{,}1250, & \frac{1}{2}\lambda+0{,}9375, & -\lambda-0{,}3855, & -\frac{1}{2}\lambda-0{,}8906, & \frac{1}{2}\lambda+0{,}9571, & \frac{1}{2}\lambda+0{,}2161, & -0{,}0208 \\ -\frac{1}{2}\lambda-0{,}8125, & \lambda+0{,}7031, & -\frac{1}{2}\lambda-0{,}8906, & 2(-\lambda+0{,}3008), & 0{,}0410, & \lambda+0{,}8008, & -\frac{1}{2}\lambda-0{,}8906 \\ -0{,}0469, & -0{,}0469, & \frac{1}{2}\lambda+0{,}9571, & 0{,}0410, & -\lambda-0{,}2880, & -\frac{1}{4}\lambda-0{,}4589, & -0{,}0078 \\ 0{,}0312, & -\frac{1}{4}\lambda-0{,}4687, & \frac{1}{2}\lambda+0{,}2161, & \lambda+0{,}8008, & -\frac{1}{4}\lambda-0{,}4589, & -\frac{5}{4}\lambda+0{,}1184, & \lambda+0{,}4791 \\ 0{,}0312, & -0{,}0078, & -0{,}0208, & -\frac{1}{2}\lambda-0{,}8906, & -0{,}0078, & \lambda+0{,}4791, & 2(-\lambda+0{,}8659) \end{vmatrix} = 0.$$

Gleichung (40).

$$D_{11} = \begin{vmatrix} 3{,}112(-\lambda-1{,}4392), & 0{,}3208, & 0{,}0287, & 0{,}0582, & 0{,}0939 \\ 0{,}3208, & 2(-\lambda+0{,}4336), & 0{,}8165\lambda+0{,}7989, & -\frac{1}{3}\lambda-0{,}5339, & 0{,}2430 \\ 0{,}0287, & 0{,}8165\lambda+0{,}7989, & -\frac{7}{6}\lambda+0{,}3574, & 0{,}8165\lambda+0{,}3833, & -0{,}3669 \\ 0{,}0582, & -\frac{1}{3}\lambda-0{,}5339, & 0{,}8165\lambda+0{,}3833, & 2(-\lambda+0{,}9195), & 0{,}3282 \\ 0{,}0939, & +0{,}2430, & -0{,}3669, & 0{,}3282 & 2(-\lambda+0{,}9878) \end{vmatrix} = 0.$$

Die beiden Tabellen 1 und 2 geben die berechneten Werte von $h_{n'_1 n'_2 l'}^{n_1 n_2 l}$ und $H_{n'_1 n'_2 l'}^{n_1 n_2 l}$ an. Die Zahlen oben bedeuten $n_1, n_2, l$, diejenigen links $n'_1, n'_2, l'$. Die zu lösende Säkulargleichung siebenter Ordnung $D_7 = 0$ wird in Gleichung (37) S. 485 beschrieben.

Die Lösung dieser Gleichung geschieht einfach in der Weise, daß man geeignete Werte von $\lambda$ einsetzt und den Wert der Determinante ausrechnet. Wir suchen ja nur die kleinste Wurzel. Setzt man insbesondere einen zu kleinen Wert für diese ein, so wird die Determinante positiv und umgekehrt bei einem zu großen Werte. Durch wiederholte Interpolation zwischen solchen Werten kommt man dann ziemlich schnell zu dem richtigen Werte. Es ergeben sich der Reihe nach die Näherungswerte:

Tabelle 3.

| Gleichung | $D_1 = 0$ | $D_2 = 0$ | $D_3 = 0$ | $D_4 = 0$ | $D_5 = 0$ | $D_6 = 0$ | $D_7 = 0$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\lambda$ | — 1,3750 | — 1,4222 | — 1,4361 | — 1,4388 | — 1,4389 | — 1,4390 | — 1,4392 |

Um den Einfluß der Eigenfunktionen, die Kugelfunktionen $P_1(\cos\vartheta)$, $P_1(\cos\vartheta)$ usw. enthalten, zu berücksichtigen, wendet man nun mit Vorteil das Verfahren Gleichung (7) bis (13) an. Ich bilde daher die Eigenfunktion, die der schon gewonnenen Näherung entspricht. Dabei kann man gewiß ohne merkbaren Fehler den Beitrag der drei letzten Eigenfunktionen vernachlässigen. Es ergibt sich in vierter Näherung die Eigenfunktion

$$\psi_0 = \psi_{110}^s - 0{,}4333\,\psi_{120}^s + 0{,}1995\,\psi_{130}^s - 0{,}0594\,\psi_{220}^s. \qquad (38)$$

Die Norm dieser Funktion ist

$$\int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^\pi \psi_0^2\, x_1^2\, x_2^2 \sin\vartheta\, d x_1\, d x_2\, d\vartheta = 3{,}112. \qquad (39)$$

Ich gebe zunächst die nötigen zu berechnenden Größen $h_{n'_1 n'_2 l'}^{n_1 n_2 l}$ und $H_{n'_1 n'_2 l'}^{n_1 n_2 l}$ an:

Tabelle 4.

| $H_{n'_1 n'_2 l'}^{n_1 n_2 l}$ | 110 | 120 | 130 | 220 | $H_{n'_1 n'_2 l'}^{\psi_0}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 221 | 0,2526 | — 0,1894 | — 0,0090 | 0,2030 | 0,3208 |
| 231 | 0,0516 | 0,0515 | — 0,0387 | — 0,1188 | 0,0287 |
| 331 | 0,0512 | — 0,0218 | 0,0180 | 0,1007 | 0,0582 |
| 332 | 0,0699 | — 0,0615 | 0,0232 | 0,1223 | 0,0339 |

Tabelle 5.

| $-h^{n_1 n_2 l}_{n'_1 n'_2 l'}$ | 221 | 231 | 331 | 332 |
|---|---|---|---|---|
| 221 | $2(-\lambda)$ | $\sqrt{\frac{2}{3}}(\lambda+1)$ | $-\frac{1}{3}\lambda-\frac{2}{3}$ | 0 |
| 231 | $\sqrt{\frac{2}{3}}(\lambda+1)$ | $-\frac{7}{6}\lambda-\frac{1}{6}$ | $\sqrt{\frac{2}{3}}(\lambda+\frac{2}{3})$ | 0 |
| 331 | $-\frac{1}{3}\lambda-\frac{2}{3}$ | $\sqrt{\frac{2}{3}}(\lambda+\frac{2}{3})$ | $2(-\lambda+\frac{2}{3})$ | 0 |
| 332 | 0 | 0 | 0 | $2(-\lambda+\frac{2}{3})$ |

Tabelle 6.

| $H^{n_1 n_2 l}_{n'_1 n'_2 l'}$ | 221 | 231 | 331 | 332 |
|---|---|---|---|---|
| 221 | 2 . 0,4336 | — 0,0176 | 0,1328 | 0,2430 |
| 231 | — 0,0176 | 0,3574 | — 0,1610 | — 0,3669 |
| 331 | 0,1328 | — 0,1610 | 2 . 0,2528 | 0,3282 |
| 332 | 0,2430 | — 0,3669 | 0,3282 | 2 . 0,3211 |

Die Größen der letzten Kolonne in Tabelle 4 sind aus den Größen der vier ersten Kolonnen gemäß der Eigenfunktion (38) gebildet. Wie man die neue Säkulargleichung aus den Größen der Tabellen 4 bis 6 zusammensetzt, geht hoffentlich im Prinzip so deutlich aus der entsprechenden Gleichung (13) hervor, daß ich es hier nicht näher auseinanderzusetzen brauche. Es lautet die Gleichung 40 (S. 485):

Es ergeben sich wieder die folgenden Näherungswerte des Eigenwertparameters.

Tabelle 7.

| Gleichung | $D_8 = 0$ | $D_9 = 0$ | $D_{10} = 0$ | $D_{11} = 0$ |
|---|---|---|---|---|
| $\lambda =$ | — 1,4480 | — 1,4486 | — 1,4490 | — 1,4496 |

Es ist hier vielleicht nicht überflüssig zu bemerken, daß die letzten Rechnungen zuerst teilweise, ohne Heranziehung der eben besprochenen Reduktion der Säkulargleichung, durchgeführt wurden, so daß ein eventueller Fehler z. B. bei der Bildung der Näherungsfunktion $\psi_0$ Gleichung (38) oder in anderer Weise ausgeschlossen ist.

Bevor ich zum Vergleich mit dem experimentellen Wert übergehe, möchte ich die Konvergenz der erhaltenen Eigenwertfolge etwas näher besprechen. Wie man aus den Tabellen ersieht, liefern nur die fünf Eigenfunktionen $\varphi_{110}$, $\varphi_{120}$, $\varphi_{130}$, $\varphi_{220}$, $\varphi_{221}$ wesentliche Beiträge zum Eigenwert, die anderen sechs berücksichtigten bewirken insgesamt nur eine kleinere Änderung von etwa 0,0020. Am deutlichsten tritt vielleicht

die Bedeutung der verschiedenen Eigenfunktionen hervor, wenn man sie in Gruppen ordnet. Bei der ersten Gruppierung nach $l_1 - l_2$ ist die Anzahl innerhalb jeder Gruppe

$$1, 1, 3, 3, 6, 6, 10, 10, \ldots$$

bei der zweiten

$$1, 3, 6, 10, \ldots$$

Im ersten Falle liefern die verschiedenen Gruppen folgende Beiträge zum Eigenwert $\lambda$:

| Gruppe: | I | II | III | IV | V |
|---|---|---|---|---|---|
| Eigenf.: | 110, | 120, | 130, 220, 221, | 140, 230, 231. | 150, 240, 241, 330, 331, 332. (150, 240, 241 nicht berücks.) |
| Beitrag: | 0,6250, | − 0,0472, | — 0,0254, | — 0,0008, | —,0012 |

im zweiten Falle:

| Gruppe: | I | II | III | IV |
|---|---|---|---|---|
| Eigenf.: | 110, | 120, 220, 221, | 130, 230, 231, 330, 331, 332, | 140, . . . . . (. . . . . nicht berücks.) |
| Beitrag: | 0,6250, | — 0,0587, | — 0,0158, | — 0,0001 |

Besonders die erste Aufstellung legt die Vermutung nahe, daß der Grenzwert sich nur um wenige Stellen in der letzten Dezimale von dem schon erhaltenen Näherungswert unterscheiden kann. Nach der zweiten Aufstellung könnte man wohl zunächst auf einen etwas größeren Beitrag der vierten Gruppe schließen. Doch ist zu bemerken, daß der verhältnismäßig große Beitrag der Gruppe III hauptsächlich von $\varphi^*_{130}$ herrührt, nämlich — 0,0139, während die entsprechende Eigenfunktion der Gruppe IV $\varphi^*_{140}$ nur den viel kleineren Beitrag — 0,0001 liefert, so daß man auch hier zu demselben Resultat kommt.

Nach den Rechnungen würde man daher geneigt sein, zu schließen, daß der Grenzwert ungefähr bei — 1,4500 liegen müsse, vgl. Tabelle 3 und 7, und daß wesentlich kleinere Werte unwahrscheinlich seien. Doch läßt sich dies etwa durch eine exakte Abschätzung nicht begründen, da die Rechnungen ja allzu kompliziert sind.

Nun zum Vergleich mit dem experimentellen Wert. Der Grundterm des Par-Heliums ist von Lyman* spektroskopisch sehr genau gemessen worden und entspricht der Wellenzahl

$$198\,298 \text{ cm}^{-1}.$$

* Th. Lyman, Astrophys. Journ. 60, 1, 1924.

Die Ionisierungsspannung beträgt somit

$$0{,}45175 \,.\, 4\,Rh, \quad R = R_{\infty} = 109\,737\ \mathrm{cm}^{-1},$$

und der Grundterm

$$-\,1{,}45175 \,.\, 4\,Rh.$$

Der Unterschied von dem berechneten Wert $-\,1{,}4496 \,.\, 4\,Rh$ ist also $0{,}00215 \,.\, 4\,Rh$ oder 1,5 Prom. Im Verhältnis zu der Ionisierungsspannung ist er zwar etwas größer, nämlich 4,8 Prom. Zum Vergleich sei bemerkt, daß bei der von Unsöld berechneten ersten Näherung der Fehler noch 17 %, bei der von Kellner berechneten vierten Näherung etwa 3 % beträgt. Dagegen stimmt der von Slater erhaltene Wert mit dem meinigen überein.

In Volt gemessen wird die Ionisierungsspannung

$$J_{\mathrm{beob}} = 1{,}8070\,Rh = 24{,}46\ \mathrm{Volt},$$

$$J_{\mathrm{ber}} = 1{,}7984\,Rh = 24{,}35\ \mathrm{Volt}.$$

Bei den obigen Überlegungen habe ich versucht zu zeigen, daß die Rechnungen, ganz neutral beurteilt, auf eine Konvergenzgrenze bei $-\,1{,}4500\ 4\,Rh$ hindeuten, die einer Ionisierungsspannung von etwa 24,37 Volt entspricht. Es bliebe demnach noch ein kleiner nicht erklärbarer Unterschied von der Größenordnung $^1/_{10}$ Volt übrig. Es sind zwar noch gewisse Korrektionen möglich, wie z. B. für die Mitbewegung des Kerns, Wechselwirkung der Magnetelektronen und relativistische Massenänderung. Alle diese scheinen jedoch von der Größenordnung $^1/_{100}$ Volt oder kleiner zu sein, so daß eine genauere Berechnung dieser Korrektionen im vorliegenden Falle nur wenig Interesse hat.

Es wäre trotz allem sehr gewagt, wegen dieses kleinen Unterschiedes zu schließen, daß die Theorie in quantitativer Hinsicht nicht völlig ausreicht. Es liegt ja noch die Möglichkeit vor, daß bei den weiteren Näherungen die Konvergenz etwas langsamer wird, als die schon berechneten Näherungen vermuten lassen. Man wird daher am besten weitere Rechnungen über ähnliche einfache Atom- und Molekülmodelle abwarten, ehe man ein Urteil fällt. Eins glaube ich jedoch mit Sicherheit feststellen zu können, nämlich, daß die durch den experimentellen Wert gegebene Grenze nicht überschritten wird. Dies ist theoretisch ein sehr wichtiges Ergebnis, da ja sonst eine Übereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung nicht mehr möglich wäre.

Kellner hat in seiner Arbeit versucht, eine bessere Konvergenz zu erzwingen, indem er eine weitere verfügbare Konstante einführt. Statt der Argumente $x_1$ und $x_2$ setzt er die Argumente $c\,x_1$ und $c\,x_2$ in die

$$\left.\begin{aligned}
&\int_0^\infty X_{nl}(x)\,x^2\,dx = 1,\\
&\int_0^\infty X_{nl}(x)\,X_{n\pm\nu,l}(x)\,x^2\,dx = 0, \quad (\nu = 2, 3, \ldots),\\
&\int_0^\infty X_{nl}(x)\,X_{n+1,l}(x)\,x^2\,dx = -\frac{1}{2}\sqrt{\left(1-\frac{l}{n}\right)\left(1+\frac{l}{n+1}\right)},\\
&\int_0^\infty X_{nl}(x)\,X_{n-1,l}(x)\,x^2\,dx = -\frac{1}{2}\sqrt{\left(1-\frac{l}{n-1}\right)\left(1+\frac{l}{n}\right)},\\
&\int_0^\infty X_{nl}^2(x)\,x\,dx = \frac{1}{2n},\\
&\int_0^\infty X_{nl}(x)\,X_{n'l}(x)\,x\,dx = 0, \quad (n' \neq n),
\end{aligned}\right\} \tag{34}$$

und für die Integrale über die Kugelfunktionen in bekannter Weise

$$\int_0^\pi Y_l(\vartheta)\,Y_{l'}(\vartheta)\sin\vartheta\,d\vartheta = \delta_{ll'}, \quad \delta_{ll'} = \begin{cases} 1, & \text{wenn } l' = l \\ 0, & \quad "\quad l' \neq l \end{cases}. \tag{34a}$$

Es wird demnach

$$\begin{aligned}
h_{n_1' n_2' l'}^{n_1 n_2 l} = \delta_{ll'} \Bigg\{ &(\lambda+2)\Bigg[\delta_{n_1 n_1'} - \delta_{n_1-1, n_1'}\cdot\frac{1}{2}\sqrt{\left(1-\frac{l}{n_1-1}\right)\left(1+\frac{l}{n_1}\right)}\\
&\qquad - \delta_{n_1+1, n_1'}\frac{1}{2}\sqrt{\left(1-\frac{l}{n_1}\right)\left(1+\frac{l}{n_1+1}\right)}\Bigg]\\
&\cdot\Bigg[\delta_{n_2 n_2'} - \delta_{n_2-1, n_2'}\frac{1}{2}\sqrt{\left(1-\frac{l}{n_2-1}\right)\left(1+\frac{l}{n_2}\right)}\\
&\qquad - \delta_{n_2+1, n_2'}\frac{1}{2}\sqrt{\left(1-\frac{l}{n_2}\right)\left(1+\frac{l}{n_2+1}\right)}\Bigg]\\
&-2\left(1-\frac{1}{n_1}\right)\delta_{n_1 n_1'}\Bigg[\delta_{n_2 n_2'} - \delta_{n_2-1, n_2'}\frac{1}{2}\sqrt{\left(1-\frac{l}{n_2-1}\right)\left(1+\frac{l}{n_2}\right)}\\
&\qquad - \delta_{n_2+1, n_2'}\frac{1}{2}\sqrt{\left(1-\frac{l}{n_2}\right)\left(1+\frac{l}{n_2+1}\right)}\Bigg]\\
&-2\left(1-\frac{1}{n_2}\right)\delta_{n_2 n_2'}\Bigg[\delta_{n_1 n_1'} - \delta_{n_1-1, n_1'}\frac{1}{2}\sqrt{\left(1-\frac{l}{n_1-1}\right)\left(1+\frac{l}{n_1}\right)}\\
&\qquad - \delta_{n_1+1, n_1'}\frac{1}{2}\sqrt{\left(1-\frac{l}{n_1}\right)\left(1+\frac{l}{n_1+1}\right)}\Bigg]\Bigg\}.
\end{aligned} \tag{35}$$

Wie man aus (34) ersieht, sind die $X_{nl}(x)$ nicht mit der Dichtefunktion $x^2$, sondern mit $x$ zueinander orthogonal. Das ist für die aus den mittleren Gliedern der Gleichung (32) stammenden Integrale sehr vorteilhaft. Auch sind sie mit $x^2$ zueinander orthogonal, sobald die Indizes $n$ zweier Funktionen sich um mehr als Eins unterscheiden.

Für die $H_{n_1' n_2' l'}^{n_1 n_2 l}$ kann man keine allgemeine explizite Formel aufstellen. Doch ist die Integration bedeutend erleichtert worden, dadurch, daß $n_1$ und $n_2$ nicht wie bei den wirklichen Wasserstoffeigenfunktionen in den Argumenten der Laguerrepolynome auftreten. Bezüglich der Integration will ich mich nur auf die Bemerkung beschränken, daß $x_{12}$ nach Kugelfunktionen von $\vartheta$ entwickelt werden muß:

$$\frac{1}{x_{12}} = \frac{1}{\sqrt{x_1^2 + x_2^2 - 2\, x_1 x_2 \cos\vartheta}} = \begin{cases} \frac{1}{x_1} P_0(\cos\vartheta) + \frac{x_2}{x_1^2} P_1(\cos\vartheta) + \frac{x_2^2}{x_1^3} P_2(\cos\vartheta) + \cdots, & \text{wenn } x_2 > x_1, \\ \frac{1}{x_2} P_0(\cos\vartheta) + \frac{x_1}{x_2^2} P_1(\cos\vartheta) + \frac{x_1^2}{x_2^3} P_2(\cos\vartheta) + \cdots, & \quad ,, \quad x_2 < x_1. \end{cases} \tag{36}$$

Es sind noch einige Vereinfachungen möglich, die auf die Zusammenfassung der Terme in ein Par-He- und ein Ortho-He-System beruhen. Wir können auch als Eigenfunktionen die linearen Kombinationen

$$\varphi^s_{n_1 n_2 l} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_{n_1 n_2 l} + \varphi_{n_2 n_1 l}), \quad \varphi^a_{n_1 n_2 l} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_{n_1 n_2 l} - \varphi_{n_2 n_1 l}) \tag{37}$$

wählen. Es läßt sich dann zeigen, daß die Determinante Gleichung (6) noch in zwei Teildeterminanten zerfällt, von denen die eine symmetrischen, die andere antisymmetrischen Lösungen entspricht. Wir interessieren uns in diesem Falle nur für die symmetrischen Lösungen. Setzen wir die Lösung nur als Linearkombination von den $\varphi^s_{n_1 n_2 l}$ an,

$$\psi = \sum_{n_1 n_2 l} c^s_{n_1 n_2 l} \varphi^s_{n_1 n_2 l}, \tag{31 b}$$

so bewirkt das nur eine kleine Änderung der Gleichung (33). Man findet

$$\begin{gathered} \sum_{n_1 n_2 l} c^s_{n_1 n_2 l} \left[ \boldsymbol{h}_{n_1' n_2' l'}^{n_1 n_2 l} - \frac{2}{Z} \boldsymbol{H}_{n_1' n_2' l'}^{n_1 n_2 l} \right] = 0, \\ \boldsymbol{h}_{n_1' n_2' l'}^{n_1 n_2 l} = h_{n_1' n_2' l'}^{n_1 n_2 l} + h_{n_2' n_1' l'}^{n_1 n_2 l}, \quad \boldsymbol{H}_{n_1' n_2' l'}^{n_1 n_2 l} = H_{n_1' n_2' l'}^{n_1 n_2 l} + H_{n_2' n_1' l'}^{n_1 n_2 l}. \end{gathered} \tag{33c}$$

Für Helium ist die Kernladung $Z = 2$, so daß der Faktor $2/Z$ wegfällt. Unsere Aufgabe ist nun, die kleinste Wurzel der der Gleichung (33c) entsprechenden Säkulargleichung zu finden.

Die Eigenfunktionen kann man nun in verschiedener Weise ordnen. z. B. in Gruppen nach steigender Summe der beiden Indizes $n_1$ und $n_2$:

$$\varphi^l_{110},\ \varphi^l_{120},\ \underline{\varphi^l_{130}\cdot\varphi^l_{220}\cdot\varphi^l_{221}}\cdot\ \underline{\varphi^l_{140}\cdot\varphi^l_{230}\cdot\varphi^l_{231}}\cdot$$
$$\underline{\varphi^l_{150}\cdot\varphi^l_{240}\cdot\varphi^l_{241}\cdot\varphi^l_{330}\cdot\varphi^l_{331}\cdot\varphi^l_{332}}\cdot\cdots$$

oder nach dem größeren der beiden Indizes $n_1$ und $n_2$.

$$\varphi^l_{110},\ \underline{\varphi^l_{120}\cdot\varphi^l_{220}\cdot\varphi^l_{221}}\cdot\ \underline{\varphi^l_{130}\cdot\varphi^l_{230}\cdot\varphi^l_{231}\cdot\ \varphi^l_{330}\cdot\varphi^l_{331}\cdot\varphi^l_{332}}\cdot\cdots$$

Für die Rechnungen habe ich es als zweckmäßig gefunden. zunächst nur diejenigen mit $l = 0$, sodann die mit $l = 1$. usw., zu berücksichtigen. Man muß dabei jedesmal so weit gehen. daß eine weitere Änderung des Eigenwertes nicht zu erwarten ist.

Die erste Eigenfunktion $\varphi_{110}$ liefert den von Unsöld berechneten Wert. Berücksichtigt man weiter die drei nächsten Funktionen $\varphi_{120}$, $\varphi_{130}$ und $\varphi_{220}$, so ist der Grenzwert bei $l = 0$ schon beinahe erreicht. $\varphi_{140}$, $\varphi_{230}$, $\varphi_{330}$ bewirken jede eine Änderung von nur 1 bis 2 in der vierten Dezimale, und der Einfluß der weiteren Funktionen ist wahrscheinlich noch viel kleiner. Ich zeige hier die Rechnungen bei dieser siebenten Näherung.

Tabelle 1.

| $-h^{n_1 n_2 l}_{n'_1 n'_2 l'}$ | 110 | 120 | 130 | 220 | 140 | 230 | 330 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 110 | $2(-\lambda-2)$ | $\lambda+2$ | 0 | $-\frac{1}{2}\lambda-1$ | 0 | 0 | 0 |
| 120 | $\lambda+2$ | $-\frac{5}{4}\lambda-1{,}5$ | $\frac{1}{2}\lambda+1$ | $\lambda+1$ | 0 | $-\frac{1}{4}\lambda-0{,}5$ | 0 |
| 130 | 0 | $\frac{1}{2}\lambda+1$ | $-\lambda-\frac{2}{3}$ | $-\frac{1}{2}\lambda-1$ | $\frac{1}{2}\lambda+1$ | $\frac{1}{2}\lambda+\frac{1}{3}$ | 0 |
| 220 | $-\frac{1}{2}\lambda-1$ | $\lambda+1$ | $-\frac{1}{2}\lambda-1$ | $2(-\lambda)$ | 0 | $\lambda+1$ | $-\frac{1}{2}\lambda-1$ |
| 140 | 0 | 0 | $\frac{1}{2}\lambda+1$ | 0 | $-\lambda-0{,}5$ | $-\frac{1}{4}\lambda-0{,}5$ | 0 |
| 230 | 0 | $-\frac{1}{4}\lambda-0{,}5$ | $\frac{1}{2}\lambda+\frac{1}{3}$ | $\lambda+1$ | $-\frac{1}{4}\lambda-0{,}5$ | $-\frac{5}{4}\lambda-\frac{1}{6}$ | $\lambda+\frac{2}{3}$ |
| 330 | 0 | 0 | 0 | $-\frac{1}{2}\lambda-1$ | 0 | $\lambda+\frac{2}{3}$ | $2(-\lambda-\frac{2}{3})$ |

Tabelle 2.

| $H^{n_1 n_2 l}_{n'_1 n'_2 l'}$ | 110 | 120 | 130 | 220 | 140 | 230 | 330 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 110 | 2 . 0,6250 | — 0,3125 | — 0,1250 | 0,1875 | — 0,0469 | 0,0312 | 0,0312 |
| 120 | — 0,3125 | 0,4687 | — 0.0625 | — 0,2969 | — 0.0469 | 0,0313 | — 0,0078 |
| 130 | — 0,1250 | — 0,0625 | 0,2812 | 0,1094 | — 0,0429 | — 0,1172 | — 0,0208 |
| 220 | 0,1875 | — 0,2969 | 0,1094 | 2 . 0,3008 | 0,0410 | — 0,1992 | 0,1094 |
| 140 | — 0,0469 | — 0,0469 | — 0,0429 | 0,0410 | 0,2120 | 0,0411 | — 0,0078 |
| 230 | 0,0312 | 0,0313 | — 0,1172 | — 0,1992 | 0,0411 | 0,2851 | — 0,1876 |
| 330 | 0,0312 | — 0.0078 | — 0,0208 | 0,1094 | — 0,0078 | — 0.1876 | 2 . 0,1992 |

Gleichung (37).

$$D_7 = \begin{vmatrix} 2(-\lambda-1{,}3750), & \lambda+1{,}6875, & -0{,}1250, & -\frac{1}{2}\lambda-0{,}8125, & -0{,}0469, & 0{,}0312, & 0{,}0312 \\ \lambda+1{,}6875, & -\frac{5}{4}\lambda-1{,}0313, & \frac{1}{2}\lambda+0{,}9375, & \lambda+0{,}7031, & -0{,}0469, & -\frac{1}{4}\lambda-0{,}4687, & -0{,}0078 \\ -0{,}1250, & \frac{1}{2}\lambda+0{,}9375, & -\lambda-0{,}3855, & -\frac{1}{2}\lambda-0{,}8906, & \frac{1}{2}\lambda+0{,}9571, & \frac{1}{2}\lambda+0{,}2161, & -0{,}0208 \\ -\frac{1}{2}\lambda-0{,}8125, & \lambda+0{,}7031, & -\frac{1}{2}\lambda-0{,}8906, & 2(-\lambda+0{,}3008), & 0{,}0410, & \lambda+0{,}8008, & -\frac{1}{2}\lambda-0{,}8906 \\ -0{,}0469, & -0{,}0469, & \frac{1}{2}\lambda+0{,}9571, & 0{,}0410, & -\lambda-0{,}2880, & -\frac{1}{4}\lambda-0{,}4589, & -0{,}0078 \\ 0{,}0312, & -\frac{1}{4}\lambda-0{,}4687, & \frac{1}{2}\lambda+0{,}2161, & \lambda+0{,}8008, & -\frac{1}{4}\lambda-0{,}4589, & -\frac{5}{4}\lambda+0{,}1184, & \lambda+0{,}4791 \\ 0{,}0312, & -0{,}0078, & -0{,}0208, & -\frac{1}{2}\lambda-0{,}8906, & -0{,}0078, & \lambda+0{,}4791, & 2(-\lambda+0{,}8659) \end{vmatrix} = 0.$$

Gleichung (40).

$$D_{11} = \begin{vmatrix} 3{,}112(-\lambda-1{,}4392), & 0{,}3208, & 0{,}0287, & 0{,}0582, & 0{,}0939 \\ 0{,}3208, & 2(-\lambda+0{,}4336), & 0{,}8165\lambda+0{,}7989, & -\frac{1}{3}\lambda-0{,}5339, & 0{,}2430 \\ 0{,}0287, & 0{,}8165\lambda+0{,}7989, & -\frac{7}{6}\lambda+0{,}3574, & 0{,}8165\lambda+0{,}3833, & -0{,}3669 \\ 0{,}0582, & -\frac{1}{3}\lambda-0{,}5339, & 0{,}8165\lambda+0{,}3833, & 2(-\lambda+0{,}9195), & 0{,}3282 \\ 0{,}0939, & +0{,}2430, & -0{,}3669, & 0{,}3282 & 2(-\lambda+0{,}9878) \end{vmatrix} = 0.$$

Die beiden Tabellen 1 und 2 geben die berechneten Werte von $h_{n_1' n_2' l'}^{n_1 n_2 l}$ und $H_{n_1' n_2' l'}^{n_1 n_2 l}$ an. Die Zahlen oben bedeuten $n_1, n_2, l$, diejenigen links $n_1', n_2', l'$. Die zu lösende Säkulargleichung siebenter Ordnung $D_7 = 0$ wird in Gleichung (37) S. 485 beschrieben.

Die Lösung dieser Gleichung geschieht einfach in der Weise, daß man geeignete Werte von $\lambda$ einsetzt und den Wert der Determinante ausrechnet. Wir suchen ja nur die kleinste Wurzel. Setzt man insbesondere einen zu kleinen Wert für diese ein, so wird die Determinante positiv und umgekehrt bei einem zu großen Werte. Durch wiederholte Interpolation zwischen solchen Werten kommt man dann ziemlich schnell zu dem richtigen Werte. Es ergeben sich der Reihe nach die Näherungswerte:

Tabelle 3.

| Gleichung | $D_1 = 0$ | $D_2 = 0$ | $D_3 = 0$ | $D_4 = 0$ | $D_5 = 0$ | $D_6 = 0$ | $D_7 = 0$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\lambda$ | — 1,3750 | — 1,4222 | — 1,4361 | — 1,4388 | — 1,4389 | — 1,4390 | — 1,4392 |

Um den Einfluß der Eigenfunktionen, die Kugelfunktionen $P_1(\cos\vartheta)$, $P_1(\cos\vartheta)$ usw. enthalten, zu berücksichtigen, wendet man nun mit Vorteil das Verfahren Gleichung (7) bis (13) an. Ich bilde daher die Eigenfunktion, die der schon gewonnenen Näherung entspricht. Dabei kann man gewiß ohne merkbaren Fehler den Beitrag der drei letzten Eigenfunktionen vernachlässigen. Es ergibt sich in vierter Näherung die Eigenfunktion

$$\psi_0 = \psi_{110}^{s} - 0{,}4333\,\psi_{120}^{s} + 0{,}1995\,\psi_{130}^{s} - 0{,}0594\,\psi_{220}^{s}. \tag{38}$$

Die Norm dieser Funktion ist

$$\int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^\pi \psi_0^2\, x_1^2\, x_2^2 \sin\vartheta\, d\,x_1\, d\,x_2\, d\,\vartheta = 3{,}112. \tag{39}$$

Ich gebe zunächst die nötigen zu berechnenden Größen $h_{n_1' n_2' l'}^{n_1 n_2 l}$ und $H_{n_1' n_2' l'}^{n_1 n_2 l}$ an:

Tabelle 4.

| $H_{n_1' n_2' l'}^{n_1 n_2 l}$ | 110 | 120 | 130 | 220 | $H_{n_1' n_2' l'}^{\psi_0}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 221 | 0,2526 | — 0,1894 | — 0,0090 | 0,2030 | 0,3208 |
| 231 | 0,0516 | 0,0515 | — 0,0387 | — 0,1188 | 0,0287 |
| 331 | 0,0512 | — 0,0218 | 0,0180 | 0,1007 | 0,0582 |
| 332 | 0,0699 | — 0,0615 | 0,0232 | 0,1223 | 0,0339 |

Tabelle 5.

| $-h^{n_1 n_2 l}_{n'_1 n'_2 l'}$ | 221 | 231 | 331 | 332 |
|---|---|---|---|---|
| 221 | $2(-\lambda)$ | $\sqrt{\frac{2}{3}}(\lambda+1)$ | $-\frac{1}{3}\lambda-\frac{2}{3}$ | 0 |
| 231 | $\sqrt{\frac{2}{3}}(\lambda+1)$ | $-\frac{7}{6}\lambda-\frac{1}{6}$ | $\sqrt{\frac{2}{3}}(\lambda+\frac{2}{3})$ | 0 |
| 331 | $-\frac{1}{3}\lambda-\frac{2}{3}$ | $\sqrt{\frac{2}{3}}(\lambda+\frac{2}{3})$ | $2(-\lambda+\frac{2}{3})$ | 0 |
| 332 | 0 | 0 | 0 | $2(-\lambda+\frac{2}{3})$ |

Tabelle 6.

| $H^{n_1 n_2 l}_{n'_1 n'_2 l'}$ | 221 | 231 | 331 | 332 |
|---|---|---|---|---|
| 221 | 2 . 0,4336 | — 0,0176 | 0,1328 | 0,2430 |
| 231 | — 0,0176 | 0,3574 | — 0,1610 | — 0,3669 |
| 331 | 0,1328 | — 0,1610 | 2 . 0,2528 | 0,3282 |
| 332 | 0,2430 | — 0,3669 | 0,3282 | 2 . 0,3211 |

Die Größen der letzten Kolonne in Tabelle 4 sind aus den Größen der vier ersten Kolonnen gemäß der Eigenfunktion (38) gebildet. Wie man die neue Säkulargleichung aus den Größen der Tabellen 4 bis 6 zusammensetzt, geht hoffentlich im Prinzip so deutlich aus der entsprechenden Gleichung (13) hervor, daß ich es hier nicht näher auseinanderzusetzen brauche. Es lautet die Gleichung 40 (S. 485):

Es ergeben sich wieder die folgenden Näherungswerte des Eigenwertparameters.

Tabelle 7.

| Gleichung | $D_8 = 0$ | $D_9 = 0$ | $D_{10} = 0$ | $D_{11} = 0$ |
|---|---|---|---|---|
| $\lambda =$ | — 1,4480 | — 1,4486 | — 1,4490 | — 1,4496 |

Es ist hier vielleicht nicht überflüssig zu bemerken, daß die letzten Rechnungen zuerst teilweise, ohne Heranziehung der eben besprochenen Reduktion der Säkulargleichung, durchgeführt wurden, so daß ein eventueller Fehler z. B. bei der Bildung der Näherungsfunktion $\psi_0$ Gleichung (38) oder in anderer Weise ausgeschlossen ist.

Bevor ich zum Vergleich mit dem experimentellen Wert übergehe, möchte ich die Konvergenz der erhaltenen Eigenwertfolge etwas näher besprechen. Wie man aus den Tabellen ersieht, liefern nur die fünf Eigenfunktionen $\varphi_{110}$, $\varphi_{120}$, $\varphi_{130}$, $\varphi_{220}$, $\varphi_{221}$ wesentliche Beiträge zum Eigenwert, die anderen sechs berücksichtigten bewirken insgesamt nur eine kleinere Änderung von etwa 0.0020. Am deutlichsten tritt vielleicht

Die beiden Tabellen 1 und 2 geben die berechneten Werte von $h^{n_1 n_2 l}_{n'_1 n'_2 l'}$ und $H^{n_1 n_2 l}_{n'_1 n'_2 l'}$ an. Die Zahlen oben bedeuten $n_1, n_2, l$, diejenigen links $n'_1, n'_2, l'$. Die zu lösende Säkulargleichung siebenter Ordnung $D_7 = 0$ wird in Gleichung (37) S. 485 beschrieben.

Die Lösung dieser Gleichung geschieht einfach in der Weise, daß man geeignete Werte von $\lambda$ einsetzt und den Wert der Determinante ausrechnet. Wir suchen ja nur die kleinste Wurzel. Setzt man insbesondere einen zu kleinen Wert für diese ein, so wird die Determinante positiv und umgekehrt bei einem zu großen Werte. Durch wiederholte Interpolation zwischen solchen Werten kommt man dann ziemlich schnell zu dem richtigen Werte. Es ergeben sich der Reihe nach die Näherungswerte:

Tabelle 3.

| Gleichung | $D_1 = 0$ | $D_2 = 0$ | $D_3 = 0$ | $D_4 = 0$ | $D_5 = 0$ | $D_6 = 0$ | $D_7 = 0$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\lambda$ | — 1,3750 | — 1,4222 | — 1,4361 | — 1,4388 | — 1,4389 | — 1,4390 | — 1,4392 |

Um den Einfluß der Eigenfunktionen, die Kugelfunktionen $P_1(\cos\vartheta)$, $P_1(\cos\vartheta)$ usw. enthalten, zu berücksichtigen, wendet man nun mit Vorteil das Verfahren Gleichung (7) bis (13) an. Ich bilde daher die Eigenfunktion, die der schon gewonnenen Näherung entspricht. Dabei kann man gewiß ohne merkbaren Fehler den Beitrag der drei letzten Eigenfunktionen vernachlässigen. Es ergibt sich in vierter Näherung die Eigenfunktion

$$\psi_0 = \psi^s_{110} - 0{,}4333\,\psi^s_{120} + 0{,}1995\,\psi^s_{130} - 0{,}0594\,\psi^s_{220}. \tag{38}$$

Die Norm dieser Funktion ist

$$\int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^\pi \psi_0^2\, x_1^2\, x_2^2 \sin\vartheta\, d\,x_1\, d\,x_2\, d\,\vartheta = 3{,}112. \tag{39}$$

Ich gebe zunächst die nötigen zu berechnenden Größen $h^{n_1 n_2 l}_{n'_1 n'_2 l'}$ und $H^{n_1 n_2 l}_{n'_1 n'_2 l'}$ an:

Tabelle 4.

| $H^{n_1 n_2 l}_{n'_1 n'_2 l'}$ | 110 | 120 | 130 | 220 | $H^{\psi_0}_{n'_1 n'_2 l'}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 221 | 0,2526 | — 0,1894 | — 0,0090 | 0,2030 | 0,3208 |
| 231 | 0,0516 | 0,0515 | — 0,0387 | — 0,1188 | 0,0287 |
| 331 | 0,0512 | — 0,0218 | 0,0180 | 0,1007 | 0,0582 |
| 332 | 0,0699 | — 0,0615 | 0,0232 | 0,1223 | 0,0339 |

Tabelle 5.

| $-h^{n_1 n_2 l}_{n'_1 n'_2 l'}$ | 221 | 231 | 331 | 332 |
|---|---|---|---|---|
| 221 | $2(-\lambda)$ | $\sqrt{\frac{2}{3}}(\lambda+1)$ | $-\frac{1}{3}\lambda-\frac{2}{3}$ | 0 |
| 231 | $\sqrt{\frac{2}{3}}(\lambda+1)$ | $-\frac{7}{6}\lambda-\frac{1}{6}$ | $\sqrt{\frac{2}{3}}(\lambda+\frac{2}{3})$ | 0 |
| 331 | $-\frac{1}{3}\lambda-\frac{2}{3}$ | $\sqrt{\frac{2}{3}}(\lambda+\frac{2}{3})$ | $2(-\lambda+\frac{2}{3})$ | 0 |
| 332 | 0 | 0 | 0 | $2(-\lambda+\frac{2}{3})$ |

Tabelle 6.

| $H^{n_1 n_2 l}_{n'_1 n'_2 l'}$ | 221 | 231 | 331 | 332 |
|---|---|---|---|---|
| 221 | 2 . 0,4336 | — 0,0176 | 0,1328 | 0,2430 |
| 231 | — 0,0176 | 0,3574 | — 0,1610 | — 0,3669 |
| 331 | 0,1328 | — 0,1610 | 2 . 0,2528 | 0,3282 |
| 332 | 0,2430 | — 0,3669 | 0,3282 | 2 . 0,3211 |

Die Größen der letzten Kolonne in Tabelle 4 sind aus den Größen der vier ersten Kolonnen gemäß der Eigenfunktion (38) gebildet. Wie man die neue Säkulargleichung aus den Größen der Tabellen 4 bis 6 zusammensetzt, geht hoffentlich im Prinzip so deutlich aus der entsprechenden Gleichung (13) hervor, daß ich es hier nicht näher auseinanderzusetzen brauche. Es lautet die Gleichung 40 (S. 485):

Es ergeben sich wieder die folgenden Näherungswerte des Eigenwertparameters.

Tabelle 7.

| Gleichung | $D_8 = 0$ | $D_9 = 0$ | $D_{10} = 0$ | $D_{11} = 0$ |
|---|---|---|---|---|
| $\lambda$ | — 1,4180 | — 1,4486 | — 1,4490 | — 1,4496 |

Es ist hier vielleicht nicht überflüssig zu bemerken, daß die letzten Rechnungen zuerst teilweise, ohne Heranziehung der eben besprochenen Reduktion der Säkulargleichung, durchgeführt wurden, so daß ein eventueller Fehler z. B. bei der Bildung der Näherungsfunktion $\psi_0$ Gleichung (38) oder in anderer Weise ausgeschlossen ist.

Bevor ich zum Vergleich mit dem experimentellen Wert übergehe, möchte ich die Konvergenz der erhaltenen Eigenwertfolge etwas näher besprechen. Wie man aus den Tabellen ersieht, liefern nur die fünf Eigenfunktionen $\varphi_{110}$, $\varphi_{120}$, $\varphi_{130}$, $\varphi_{220}$, $\varphi_{221}$ wesentliche Beiträge zum Eigenwert, die anderen sechs berücksichtigten bewirken insgesamt nur eine kleinere Änderung von etwa 0,0020. Am deutlichsten tritt vielleicht

die Bedeutung der verschiedenen Eigenfunktionen hervor, wenn man sie in Gruppen ordnet. Bei der ersten Gruppierung nach $l_1 + l_2$ ist die Anzahl innerhalb jeder Gruppe

$$1,\ 1,\ 3,\ 3,\ 6,\ 6,\ 10,\ 10, \ldots,$$

bei der zweiten

$$1,\ 3,\ 6,\ 10, \ldots$$

Im ersten Falle liefern die verschiedenen Gruppen folgende Beiträge zum Eigenwert $\lambda$:

| Gruppe: | I | II | III | IV | V |
|---|---|---|---|---|---|
| Eigenf.: | 110, | 120, | 130, 220, 221, | 140, 230, 231, | 150, 240, 241 (nicht berücks.), 330, 331, 332, |
| Beitrag: | 0,6250, | – 0,0472, | — 0,0254, | — 0,0008, | —,0012 |

im zweiten Falle:

| Gruppe: | I | II | III | IV |
|---|---|---|---|---|
| Eigenf.: | 110, | 120, 220, 221, | 130, 230, 231, 330, 331, 332, | 140, . . . . . (nicht berücks.) |
| Beitrag: | 0,6250, | — 0,0587, | — 0,0158, | — 0,0001 |

Besonders die erste Aufstellung legt die Vermutung nahe, daß der Grenzwert sich nur um wenige Stellen in der letzten Dezimale von dem schon erhaltenen Näherungswert unterscheiden kann. Nach der zweiten Aufstellung könnte man wohl zunächst auf einen etwas größeren Beitrag der vierten Gruppe schließen. Doch ist zu bemerken, daß der verhältnismäßig große Beitrag der Gruppe III hauptsächlich von $\varphi^*_{130}$ herrührt, nämlich — 0,0139, während die entsprechende Eigenfunktion der Gruppe IV $\varphi^*_{140}$ nur den viel kleineren Beitrag — 0,0001 liefert, so daß man auch hier zu demselben Resultat kommt.

Nach den Rechnungen würde man daher geneigt sein, zu schließen, daß der Grenzwert ungefähr bei — 1,4500 liegen müsse, vgl. Tabelle 3 und 7, und daß wesentlich kleinere Werte unwahrscheinlich seien. Doch läßt sich dies etwa durch eine exakte Abschätzung nicht begründen, da die Rechnungen ja allzu kompliziert sind.

Nun zum Vergleich mit dem experimentellen Wert. Der Grundterm des Par-Heliums ist von Lyman* spektroskopisch sehr genau gemessen worden und entspricht der Wellenzahl

$$198\,298 \text{ cm}^{-1}.$$

---

* Th. Lyman, Astrophys. Journ. **60**, 1, 1924.

Die Ionisierungsspannung beträgt somit

$$0{,}45175 \,.\, 4\,Rh, \quad R = R_\infty = 109\,737\ \mathrm{cm}^{-1},$$

und der Grundterm

$$-\,1{,}45175 \,.\, 4\,Rh.$$

Der Unterschied von dem berechneten Wert $-\,1{,}4496\,.\,4\,Rh$ ist also $0{,}00215\,.\,4\,Rh$ oder 1,5 Prom. Im Verhältnis zu der Ionisierungsspannung ist er zwar etwas größer, nämlich 4,8 Prom. Zum Vergleich sei bemerkt, daß bei der von Unsöld berechneten ersten Näherung der Fehler noch 17%, bei der von Kellner berechneten vierten Näherung etwa 3% beträgt. Dagegen stimmt der von Slater erhaltene Wert mit dem meinigen überein.

In Volt gemessen wird die Ionisierungsspannung

$$J_{\mathrm{beob}} = 1{,}8070\,Rh = 24{,}46\ \mathrm{Volt},$$

$$J_{\mathrm{ber}} = 1{,}7984\,Rh = 24{,}35\ \mathrm{Volt}.$$

Bei den obigen Überlegungen habe ich versucht zu zeigen, daß die Rechnungen, ganz neutral beurteilt, auf eine Konvergenzgrenze bei $-\,1{,}4500\ 4\,Rh$ hindeuten, die einer Ionisierungsspannung von etwa 24,37 Volt entspricht. Es bliebe demnach noch ein kleiner nicht erklärbarer Unterschied von der Größenordnung $^1/_{10}$ Volt übrig. Es sind zwar noch gewisse Korrektionen möglich, wie z. B. für die Mitbewegung des Kerns, Wechselwirkung der Magnetelektronen und relativistische Massenänderung. Alle diese scheinen jedoch von der Größenordnung $^1/_{100}$ Volt oder kleiner zu sein, so daß eine genauere Berechnung dieser Korrektionen im vorliegenden Falle nur wenig Interesse hat.

Es wäre trotz allem sehr gewagt, wegen dieses kleinen Unterschiedes zu schließen, daß die Theorie in quantitativer Hinsicht nicht völlig ausreicht. Es liegt ja noch die Möglichkeit vor, daß bei den weiteren Näherungen die Konvergenz etwas langsamer wird, als die schon berechneten Näherungen vermuten lassen. Man wird daher am besten weitere Rechnungen über ähnliche einfache Atom- und Molekülmodelle abwarten, ehe man ein Urteil fällt. Eins glaube ich jedoch mit Sicherheit feststellen zu können, nämlich, daß die durch den experimentellen Wert gegebene Grenze nicht überschritten wird. Dies ist theoretisch ein sehr wichtiges Ergebnis, da ja sonst eine Übereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung nicht mehr möglich wäre.

Kellner hat in seiner Arbeit versucht, eine bessere Konvergenz zu erzwingen, indem er eine weitere verfügbare Konstante einführt. Statt der Argumente $x_1$ und $x_2$ setzt er die Argumente $c\,x_1$ und $c\,x_2$ in die

Eigenfunktionen ein und bestimmt diese Konstante so, daß schon die erste Näherung möglichst gut wird. Eine solche Variation der Argumente läßt sich sehr leicht in unseren Gleichungen berücksichtigen, die einzige

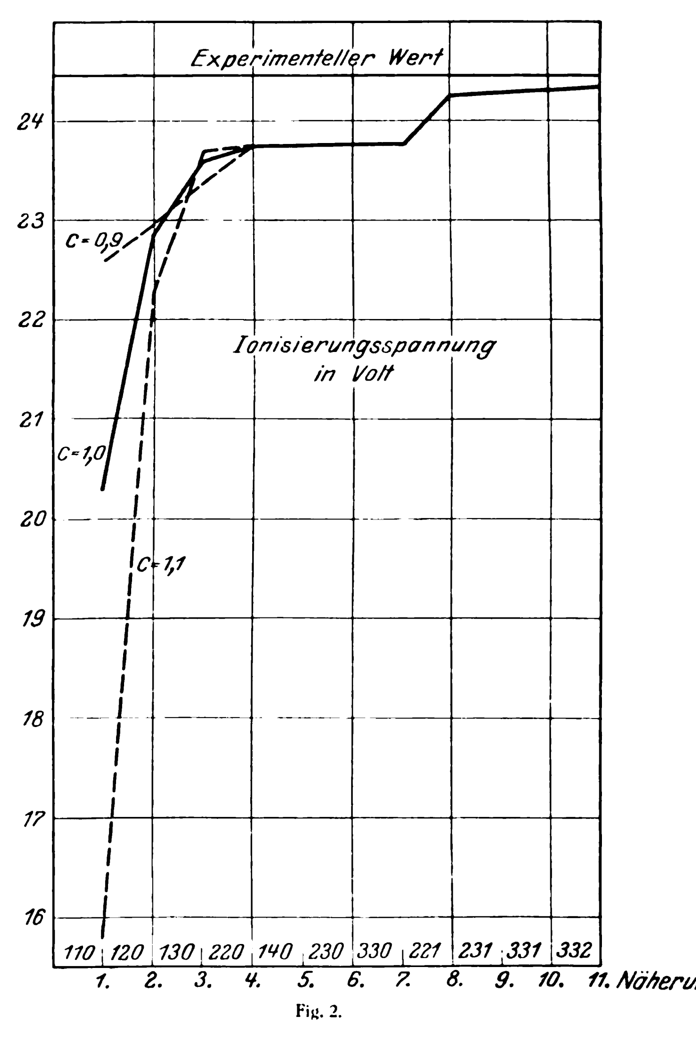



Fig. 2.

Änderung, die wir dabei nötig hätten, bestünde nur darin, die verschiedenen in $h_{n_1 n_2 l}^{n_1' n_2' l'}$ auftretenden Glieder mit $c^2$, $c$ oder 1, die $H_{n_1 n_2 l}^{n_1' n_2' l'}$ dagegen alle mit $c$ zu multiplizieren. Es zeigte sich aber, daß diese Variation der Argumente für die Güte der weiteren Näherungen keine Bedeutung hat. Ich habe die Rechnungen mit $c = 0{,}9$ und $c = 1{,}1$ bis zur vierten

und fünften Näherung durchgeführt. Dann fallen die erhaltenen Eigenwerte schon ziemlich genau mit dem bei $c = 1$ erhaltenen überein, trotzdem die Eigenwerte der ersten Näherung sehr verschieden sind, nämlich $-1{,}4175$ und $-1{,}2925$. Zu Kontrollrechnungen aber empfiehlt sich das Verfahren, und ich habe in dieser Weise noch den ziemlich bedeutenden Einfluß der Eigenfunktion $\varphi^s_{221}$ auf den ersten Eigenwert kontrollieren können. Damit scheint mir die Richtigkeit der Rechnung in so weitgehendem Maße gesichert, daß eine weitere Erschwerung durch noch zwei völlig durchgeführte Parallelrechnungen sich nicht mehr der Mühe lohnt.

Zum besseren Überblick sind die Ergebnisse in Fig. 2 graphisch dargestellt. Abszisse ist die Ordnung der Näherungen, indem für jeden Schritt die herangezogene Eigenfunktion $\varphi^s_{n_1 n_2 l}$ angegeben ist. Ordinate ist die Ionisierungsspannung in Volt. Die gerade Linie oben gibt den experimentellen Wert an. Die zwei punktierten Kurven beziehen sich auf die eben besprochenen Rechnungen mit $c = 0{,}9$ und $c = 1{,}1$. Wie man sieht, laufen die drei Kurven schon in vierter Näherung zusammen. Besonders die Kurve für $c = 1{,}1$, die bei 15,8 Volt anfängt, zeigt sehr deutlich die schöne Konvergenz bei dem Ritzschen Verfahren.

Zum Schluß möchte ich noch Herrn Professor Born aufs herzlichste danken für viele wertvolle Anregungen und für sein dauerndes Interesse an der Arbeit, wie auch den Herren Dr. Wigner und Dr. Heitler für mehrere sehr interessante Besprechungen.

Dem International Education Board verdanke ich die Möglichkeit eines Aufenthalts in Göttingen.

Göttingen, März 1928.

Zusatz bei der Korrektur. Wie schon bemerkt, kann man bei dem Ritzschen Verfahren jedes vollständige, den richtigen Randbedingungen genügende Funktionensystem zur Lösung der Differentialgleichung heranziehen. Es liegt daher die Möglichkeit vor, das Verfahren noch zu verbessern. Im allgemeinen ist es so, daß je besser die erste Näherungslösung ist, um so schneller die weiteren Näherungen gegen die richtige Lösung konvergieren.

Bei der Behandlung des Lithiumspektrums bin ich auf einen etwas anderen Weg geführt, der im allgemeinen für quantitative Untersuchungen viel zu versprechen scheint, und jedenfalls bei der Berechnung des He-Grundterms viel schneller zum Ziele führt. Wir wissen ja, daß die inneren Elektronen im Atomverband die Wirkung des Kerns auf die

äußeren Elektronen stark abschirmen, und es liegt daher der Gedanke nahe, dieser Abschirmung schon in den ungestörten Eigenfunktionen des Atoms teilweise Rechnung zu tragen.

Denken wir uns z. B. ein Atom mit $n$-fach geladenem Kern und $n$ Elektronen. Für die qualitative Übersicht der möglichen Spektren nimmt man natürlich am einfachsten als Näherungslösung eine Eigenfunktion, bestehend aus Produkten von Eigenfunktionen des Einelektronenproblems mit $n$-fach geladenem Kern an. Als Störung hat man dann nur die Wechselwirkung der Elektronen zu berücksichtigen. Die Störungsfunktion wird aber immer positiv und die Störungsenergie im Verhältnis zur Gesamtenergie recht bedeutend. Es scheint mir daher für die quantitative Übereinstimmung viel besser, die ungestörte Eigenfunktion aus „gemischten" Eigenfunktionen zu bilden, nämlich als Produkt von solchen, die der Reihe nach den Kernladungen $n$, $n-1$, $n-2$, ..., $1$ entsprechen. Die Störungsfunktion enthält dann nicht mehr die Wechselwirkung der Elektronen allein,

$$\sum_{k,k'=1}^{n} \frac{e^2}{r_{kk'}},$$

sondern auch die nicht völlig berücksichtigte Wirkung der Kernladung

$$-\sum_{k=}^{n} \frac{(k-1)e^2}{r_k}.$$

Sie wird daher abwechselnd positiv und negativ und die Störungsenergie infolgedessen bedeutend kleiner.

Für das Heliumatom im Grundzustand könnten wir uns nach dieser Auffassung ein rohes Bild machen, indem wir uns vorstellen, daß das eine Elektron sich auf einer Bahn bewegt, die der Grundbahn des He-Ions entspricht, das zweite Elektron dagegen auf einer der Grundbahn des Wasserstoffatoms entsprechenden Bahn. Die Gleichwertigkeit der beiden Elektronen kommt dann durch periodischen „Austausch" zustande und läßt sich mathematisch durch Symmetrisierung der Eigenfunktion ausdrücken.

Die diesem Gedanken entsprechende Änderung des obigen Lösungsverfahren besteht darin, daß wir eines der beiden Argumente $x_1$ und $x_2$ im Funktionensystem (29) durch 2 dividieren. Außerdem symmetrisieren wir die Funktionen in bezug auf $x_1$ und $x_2$, da wir nur die symmetrische Lösung des Grundzustandes suchen. Wir nehmen also das Funktionensystem

$$v_{n_1 n_2 l}(x_1, x_2, \vartheta) = \varphi_{n_1 n_2 l}\left(x_1, \frac{x_2}{2}, \vartheta\right) + \varphi_{n_1 n_2 l}\left(x_2, \frac{x_1}{2}, \vartheta\right). \quad (41)$$

Dies ist zwar in $x_1$ und $x_2$ symmetrisch, nicht aber in $n_1$ und $n_2$. In der Tat hat man es hier mit zwei verschiedenen vollständigen Funktionssystemen zu tun. Dies kann den Eigenwert nicht ändern, bewirkt aber eine viel schnellere Konvergenz. Das ist mathematisch leicht verständlich, weil die Funktionen (41) teilweise nach $e^{-\frac{x}{2}}$, teilweise nach $e^{-\frac{x}{4}}$ exponentiell abnehmen, entsprechend den Kernladungen 2 und 1, und daher die Fähigkeit haben, sich der richtigen Lösung besser anzuschmiegen als das früher verwendete Funktionensystem (29).

Die Rechnungen habe ich nur bis zur vierten Näherung durchgeführt, nämlich unter Berücksichtigung der Funktionen $\psi_{110}$, $\psi_{120}$, $\psi_{210}$, $\psi_{221}$, und habe dann praktisch denselben Wert erreicht wie früher in der elften Näherung. Die letzteren Rechnungen sind natürlich komplizierter, bedeuten aber wegen der viel schnelleren Konvergenz eine sehr große Ersparnis an Rechenarbeit. Ich gebe hier nur die Resultate.

Tabelle 8.

| Näherung | 1 | 2 | 3 | 4 |
|---|---|---|---|---|
| Eigenwert $\lambda$ . . . . . | — 1,4204 | — 1,4322 | — 1,4404 | — 1,4494 |
| Ionisierungsspannung . | 22,77 | 23,40 | 23,85 | 24,34 |

Am interessantesten ist hier die dritte Näherung. Solange wir uns nämlich auf die Funktionen (41) mit $l = 0$ beschränken, erhalten wir nur die Lösung eines zweidimensionalen Eigenwertproblems, der Differentialgleichung

$$\left.\begin{aligned} &L[\psi] + \lambda\psi = 0, \\ &L[\psi] = \frac{4}{x_1^2}\frac{\partial}{\partial x_1}\left(x_1^2\frac{\partial\psi}{\partial x_1}\right) + \frac{4}{x_2^2}\frac{\partial}{\partial x_2}\left(x_2^2\frac{\partial\psi}{\partial x_2}\right) + \left(\frac{4}{x_1} + \frac{4}{x_2} - \frac{2}{x_{12}}\right)\psi, \\ &x_{12} = x_1, \text{ wenn } x_1 > x_2; \quad x_{12} = x_2, \text{ wenn } x_2 > x_1. \end{aligned}\right\} \quad (42)$$

In den ersten Rechnungen fanden wir in siebenter Näherung den Eigenwert $\lambda = -1{,}4392$ (siehe Tab. 3), hier dagegen schon in dritter Näherung $\lambda = -1{,}4404$. Der Einfluß der in den ersten Rechnungen nicht berücksichtigten Funktionen vom Typus $\varphi_{n_1 n_2 0}$, ist also nicht zu vernachlässigen. Da der erste Eigenwert der zweidimensionalen Gleichung (42) um 0,0012 kleiner ist als der bei den ersten Rechnungen gefundene, muß das auch mit dem Eigenwert der dreidimensionalen Gleichung (28) der Fall sein. Als obere Grenze erhalten wir daher

(vgl. Tab. 7) $\lambda = -1,4496 - 0,0012 = -1,4508$, entsprechend der Ionisierungsspannung

$$J = 24,41 \text{ Volt.}$$

Es ist daher die absolute Übereinstimmung zwischen dem theoretischen mit dem experimentellen Wert 24,46 noch wahrscheinlicher geworden. Die letzten Rechnungen sind zwar nicht so weit geführt, als daß man aus ihnen behaupten kann, daß die durch den experimentellen Wert gegebene Grenze nicht überschritten wird, doch scheint mir dies durch die ersten Rechnungen in weitgehendem Masse gesichert.

April 1928.

# Über das Streuungsgesetz des freien Gitters und über die statistische Bedeutung der Schwebungsstellen des Gitterspektrums für die Interferenz der ebenen Eigenwellen.

Von **Aurel Wintner** in Leipzig.

(Eingegangen am 20. März 1928.)

Es wird eine direkte Theorie der Gitterschwingungen skizziert, die — indem sie auch mathematisch weiter trägt als die üblichen Behandlungsmethoden — geeignet ist, auf die physikalische Seite der Gitterdynamik (optisches und akustisches Spektrum, Gruppenbewegung der ebenen Wellen, Resonanzstellen usf.) neues Licht zu werfen. Die algebraischen Betrachtungen der von Born und Kármán zugrunde gelegten, von Born weiter entwickelten Methode* können, wie näher ausgeführt wird, aus den so gewonnenen, mehr transzendenten Resultaten unmittelbar und explizit abgelesen werden, während eine wirkliche Anwendung z. B. des Born-Kármánschen Verteilungsgesetzes bekanntlich eben an dem Mangel an expliziten Rechenvorschriften zu scheitern pflegt. Durch die nachstehenden scheint hingegen u. a. eine exakte Grundlage für die gittermäßige Theorie der spezifischen Wärme gewonnen zu sein.

Einleitung. Die Bewegungsgleichungen der kleinen freien Schwingungen des zyklischen Gitters bilden ein unendliches System von homogenen linearen Differentialgleichungen mit konstanten Koeffizienten, das — mit Rücksicht auf das Vorhandensein eines Streckenspektrums — durch keine Hauptachsentransformation in eine Folge von ungekoppelten harmonischen Resonatoren übergeführt werden kann. Zumal ist die Matrix in Hilberts Sinne wohl nicht beschränkt. Im nachstehenden wird es sich im Grunde genommen darum handeln, die von Hilbert begründete

* Diesbezügliche Ansätze findet man bekanntlich zum Teil auch bei Cauchy. Eine grundlegende Untersuchung von Hamilton (Researches respecting vibration, connected with the theory of light), die im ersten Bande (1839) der Proc. of the Royal Irish Acad. erschienen ist, scheint hingegen auf dem Kontinent vollständig unbeachtet geblieben zu sein. Fast ebenso vergessen ist eine Abhandlung von Christoffel (Ges. Abh. I, 1910, S. 146—161), die allerdings — trotz ihrer manches versprechenden Einleitung — für die Analysierung des Spektrums recht wenig bedeutet. Die Bornsche Theorie trägt wesentlich weiter. Eine vollständige Klärung der Verhältnisse ist wohl nur unter folgerichtiger Zugrundelegung der Hellinger-Carlemanschen Spektrumstheorie möglich. Wie dies durchgeführt werden kann, habe ich vor einiger Zeit in den Ann. d. Phys. in losem Zusammenhang angedeutet. Doch sind meine damaligen Bemerkungen, wie ich auch selber bekennen muß, zum Teil schwer lesbar. Auch waren dabei meine Betrachtungen unglücklicherweise mit einem schiefsymmetrischen Modell verquickt. Ich bitte den Leser, sich an die vorliegende Darstellung sowie an ihre später in der Math. ZS. erscheinende ausführliche Fortsetzung zu halten.



Spektrumstheorie der unendlichen quadratischen Formen an die entsprechenden Systeme von Differentialgleichungen sinngemäß anzupassen. Der Umstand, daß das Gitter vom zyklischen Charakter ist, bietet dabei manche Vereinfachungen der Betrachtung und der Rechentechnik dar, indem er die Heranziehung einer passenden Verallgemeinerung* der Toeplitzschen Theorie der Laurentmatrizen — und im binären Halogenfall die Verwendung bereits der dreidimensionalen Umschreibung der Toeplitzschen Theorie — von vornherein gestattet. Die übliche elementare Theorie der Gitterschwingungen** wird bekanntlich überhaupt erst durch die räumliche Periodizität des Gitters ermöglicht. Man möge hierzu eine Bemerkung von O. Toeplitz***, sowie die Angaben von M. Born und Th. v. Kármán**** vergleichen. Es ist, wie aus diesen Zitaten hervorgeht, vor langem und verschiedentlich die Bemerkung gemacht worden, daß durch die Spektrumstheorie der unendlichen quadratischen Formen eine prinzipielle Grundlage der Gitterdynamik geliefert wird; doch hat man jene Theorie für diese Zwecke in Wirklichkeit meines Wissens nie verwertet, trotzdem sie manches leisten kann, was den Physiker eigentlich noch mehr angeht als den Mathematiker. Es sollen darum hier sekundäre Konvergenzfeinheiten u. dgl. ausgeschaltet werden. Dementsprechend wird die Bekanntschaft mit der Spektrumstheorie † überhaupt nicht als bekannt vorausgesetzt und der Sachverhalt nach Möglichkeit zunächst an der Hand von typischen Modellen erläutert (wie es in der Gitterdynamik auch sonst üblich ist).

§ 1. Eine Analogie zu der Charakteristikentheorie †† der partiellen Differentialgleichungen. Betrachten wir zunächst das eindimensionale Steinsalzmodell. Das Differentialsystem der Bewegungsgleichungen ist dann von der Gestalt

$$\ddot{x}_p = \sum_{q=-\infty}^{+\infty} a_{p-q} x_q, \quad p = 0, \pm 1, \cdots$$

Hierbei bezeichnet $\{a_n\}$ eine der Symmetriebedingung $a_n = a_{-n}$ Genüge leistende reelle Zahlenfolge und $a_{p-q}$ dasjenige $a_n$, bei welchem $n = p - q$

* A. Wintner, ZS. f. Phys. 48, 149, 1928.

** M. Born, Atomtheorie des festen Zustandes (Dynamik der Kristallgitter) 1923. Enc. d. math. Wiss. $V_3$ 25, 574—596. Im folgenden zitiert mit Enc.

*** Bei Th. v. Kármán, Gött. Nachr. 1912, S. 549.

**** M. Born und Th. v. Kármán, Phys. ZS. 13, 305—307, 1912; M. Born, Ann. d. Phys. 44, 627, 1914; ferner Enc., S. 594—595.

† Vgl. z. B. A. Wintner, Sitzber. d. Sächs. Akad. d. Wiss. 1927, S. 145—157.

†† Vgl. G. Herglotz, Sitzber. d. Sächs. Akad. d. Wiss. 1926, S. 287—318.

ist. Da die Partikeln auf sich selbst nicht wirken, so gilt dabei augenscheinlich $a_{p-p} = a_0 = 0$.

Ordnen wir nun der reellsymmetrischen Laurentmatrix

$$\| a_{p-q} \| = \| a_{|p-q|} \|$$

ihre Toeplitzsche „erzeugende Funktion“

$$f(s) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} a_n e^{ins} = 2 \sum_{n=1}^{\infty} a_n \cos ns \qquad (0 \leqq s \leqq 2\pi)$$

zu, so kann die allgemeinste kleine freie Schwingung, wie wir sehen werden, in der (freilich nur scheinbar komplexen) Form

$$x_p = x_p(t)$$
$$= \sum_{q=-\infty}^{+\infty} \dot{x}_q(0) \int_0^{2\pi} \frac{e^{-i(q-p)s}}{2\pi i \sqrt{f(s)}} \sin\left(ti\sqrt{f(s)}\right) ds, \qquad p = 0, \pm 1, \ldots$$

ausgedrückt werden, wo $\dot{x}_p(0)$ die Anfangsgeschwindigkeit der $p$-ten Partikel bezeichnet. Die Anfangswerte $x_p(0)$ der Verrückungen $x_p$, welche auch sonst von der Ruhelage aus gemessen werden, die von dem $p$-ten Körperchen im relativen (dynamischen) Gleichgewicht des Gitters (d. h. bei dem noch nicht verzerrten, also noch streng arithmetisch-gleichmäßig verteilten Gitter zur Zeit $t = 0$) eingenommen wird, haben wir der Kürze halber zunächst gleich Null gesetzt. — Die allgemeine Lösung baut sich also aus den ebenen Wellen

$$\xi_p(t) = \sum_{q=-\infty}^{+\infty} \frac{\dot{x}_q(0)}{2\pi i \sqrt{f(s)}} e^{-i(q-p)s} \sin\left(ti\sqrt{f(s)}\right)$$

auf. Man sieht daraus, wie durch den Parameter $s$ die zueinander gehörigen Frequenzen und Wellenlängen aufeinander bezogen werden, d. h. die Formel zeigt das Dispersionsgesetz des freien Gitters an. Sie zerspaltet zugleich die Amplituden auf kinematische $[\dot{x}_q(0)]$ und dynamische $[\sqrt{f(s)}]$ Bestandteile und beantwortet die Frage nach den überhaupt möglichen Eigenfrequenzen des Gitters dahin, daß das Kreisfrequenzspektrum mit dem Wertevorrate der Funktion $i\sqrt{f(s)}$ identisch ist. Bei der Born-Kármánschen Behandlung bleibt im allgemeinen auch die letztere Frage unerledigt. Es wird nämlich dabei eine ebene Welle in bezug auf die in ihr enthaltenen Parameter (Wellenlänge und Wellennormale; das Streuungsgesetz wird nämlich als bekannt vorausgesetzt) über den ganzen Definitionsbereich dieser Parameter integriert, so daß alsdann die Frage nach den Frequenzen, die das Gitter überhaupt emittieren

kann, offen bleibt. Die Beantwortung davon, d. h. die Fortschaffung der überflüssigen Integrationsgebiete, ist freilich auch mathematisch ein springender Punkt. Man denke etwa an die Analogie der einfachsten partiellen Schwingungsgleichungen vom hyperbolischen Typus: Die Lösung kann dabei ohne weiteres als ein Fouriersches Integral angesetzt werden und die eigentliche Aufgabe beginnt erst damit, daß man die Bereiche der $(x, t)$-Mannigfaltigkeit, die aufeinander in Wirklichkeit nicht einwirken können, durch Betrachtung der charakteristischen Streifen auch von vornherein auseinanderhalten will: es handelt sich sodann um die nähere Diskussion des Integranden, was bei uns dem Streuungsgesetz und der Amplitudenzerspaltung entspricht.

Es ist also alles auf die Beherrschung der erzeugenden Funktion der Matrix reduziert, und diese Aufgabe ist nur unwesentlich verschieden von derjenigen, die von P. Ewald in seinen Untersuchungen über Gitterpotentiale* gelöst wurde (vgl. weiter unten, S. 504).

In unserem eindimensionalen Falle ist freilich die Bestimmung von $f$ höchst einfach. Wir haben z. B. unter Zugrundelegung einer logarithmischen Kraft, wie leicht ersichtlich:

$$a_{p-q} = \frac{(-1)^{p-q}}{|p-q|} \qquad (p \neq q),$$

also $a_n = \frac{(-1)^n}{|n|}$, mithin

$$f(s) = 2\sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n} \cos ns = -\log\left(4\cos^2\frac{s}{2}\right)$$

zu setzen. Die Kraft ist deshalb logarithmisch gewählt worden, damit das Potential in der Ebene logarithmisch und im Raume coulombsch ausfallen möge. — Betrachten wir noch das vielfach behandelte Bernoullische Saitenmodell, wobei es sich um eine Punktreihe handelt, in welcher nur unmittelbar benachbarte Punkte aufeinander einwirken**. Die dadurch bedingte Preisgabe eines Potentials bringt mit sich, daß dann die Bedingung $a_0 = 0$ nicht mehr erfüllt ist. Es ist nämlich

$$\ddot{x}_p = \Delta^2 x_p, \quad \Delta^2 x_p = x_{p+1} - 2x_p + x_{p-1},$$

d. h.

$$a_0 = -2, \quad a_1 = a_{-1} = 1; \quad a_n = 0, \quad |n| > 1,$$

mithin

$$f(s) = -2(1 - \cos s).$$

* Siehe insbesondere P. Ewald, Ann. d. Phys. **64**, 253—287, 1921; vgl. Enc., S. 714 ff.

** Wegen Literatur s. H. Bateman, Proc. of the fifth intern. congr. of math. Cambridge 1912, I, S. 291—294.

Nebenbei entnimmt man daraus unmittelbar, daß die [illegible] mit Besselschen Funktionen beherrscht werden kann [illegible] wir zum vorher betrachteten Falle einer beliebigen T[illegible] zeugenden Funktion $f(s)$ zurückkehren.

§ 2. Das Dispersionsgesetz des freien Gitters [illegible] Toeplitzsche Erzeugende. Zur näheren Betrachtung [illegible] Verhältnisse wollen wir der Einfachheit halber zunächst [illegible] das Gitter stabil ist in dem Sinne, daß es kein Hyper[illegible] sitzt, d. h. nur reelle Frequenzen ausstrahlen kann, so [illegible] $f(s) \leqq 0$ gilt. Die Kreisfrequenz ist ja nach § 1

$$\omega = i\sqrt{f(s)}.$$

Für die Wellenlänge $\lambda$ gilt hier offenbar

$$\lambda = \frac{2\pi}{s}.$$

Denn die Grundschwingungen sind

$$\Xi_n(t) = \int_0^{2\pi} \frac{e^{[illegible]}}{2\pi i\sqrt{f(s)}} \sin\left(t i \sqrt{f(s)}\right) ds, \qquad n = p - [illegible]$$

Das Dispersionsgesetz ist a[illegible]

$$\omega^2 = -f\left(\frac{2\pi}{\lambda}\right),$$

so daß die Toeplitzsche Erzeugende einen sehr realen physikalischen Sinn hat. [illegible]

$$x_p(t) = \sum_{[illegible]}^{[illegible]} [illegible] \Xi_{[illegible]}$$

mit

$$\Xi_n(t) = [illegible] \quad \omega(\lambda) = i\sqrt{f\left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)} \geqq [illegible]$$

Jede [illegible] ist daher bei [illegible] Normierung [illegible] Theorie der Lauren[illegible] matrizen** [illegible] Sinne nur dann [illegible]

* Vgl. [illegible] The propagation of disturbances in [illegible] media. Cambridge [illegible] dinger, Ann. [illegible] Hamilton); ferner E. [illegible]

[illegible] linger, [illegible] 499—506 und [illegible] linéaires usw. [illegible] gulières usw.,

kann, offen bleibt. Die Beantwortung davon, d. h. die Fortschaffung der überflüssigen Integrationsgebiete, ist freilich auch mathematisch ein springender Punkt. Man denke etwa an die Analogie der einfachsten partiellen Schwingungsgleichungen vom hyperbolischen Typus: Die Lösung kann dabei ohne weiteres als ein Fouriersches Integral angesetzt werden und die eigentliche Aufgabe beginnt erst damit, daß man die Bereiche der $(x, t)$-Mannigfaltigkeit, die aufeinander in Wirklichkeit nicht einwirken können, durch Betrachtung der charakteristischen Streifen auch von vornherein auseinanderhalten will: es handelt sich sodann um die nähere Diskussion des Integranden, was bei uns dem Streuungsgesetz und der Amplitudenzerspaltung entspricht.

Es ist also alles auf die Beherrschung der erzeugenden Funktion der Matrix reduziert, und diese Aufgabe ist nur unwesentlich verschieden von derjenigen, die von P. Ewald in seinen Untersuchungen über Gitterpotentiale* gelöst wurde (vgl. weiter unten, S. 504).

In unserem eindimensionalen Falle ist freilich die Bestimmung von $f$ höchst einfach. Wir haben z. B. unter Zugrundelegung einer logarithmischen Kraft, wie leicht ersichtlich:

$$a_{p-q} = \frac{(-1)^{p-q}}{|p-q|} \qquad (p \neq q),$$

also $a_n = \frac{(-1)^n}{|n|}$, mithin

$$f(s) = 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n} \cos ns = -\log\left(4 \cos^2 \frac{s}{2}\right)$$

zu setzen. Die Kraft ist deshalb logarithmisch gewählt worden, damit das Potential in der Ebene logarithmisch und im Raume coulombsch ausfallen möge. — Betrachten wir noch das vielfach behandelte Bernoullische Saitenmodell, wobei es sich um eine Punktreihe handelt, in welcher nur unmittelbar benachbarte Punkte aufeinander einwirken**. Die dadurch bedingte Preisgabe eines Potentials bringt mit sich, daß dann die Bedingung $a_0 = 0$ nicht mehr erfüllt ist. Es ist nämlich

$$\ddot{x}_p = \Delta^2 x_p, \quad \Delta^2 x_p = x_{p+1} - 2x_p + x_{p-1},$$

d. h.

$$a_0 = -2, \quad a_1 = a_{-1} = 1; \quad a_n = 0, \quad |n| > 1,$$

mithin

$$f(s) = -2(1 - \cos s).$$

* Siehe insbesondere P. Ewald, Ann. d. Phys. **64**, 253—287, 1921; vgl. Enc., S. 714 ff.

** Wegen Literatur s. H. Bateman, Proc. of the fifth intern. congr. of math. Cambridge 1912, I, S. 291—294.

Nebenbei [illegible] mit Besselschen Funktionen [illegible] wir zum [illegible] zeugenden Funktion [illegible].

§ [illegible] [illegible] Toeplitzsche Erzeugende. Zur näheren [illegible] Verhältnisse wollen wir [illegible] das Gitter [illegible] in dem Sinne, daß es kein [illegible] sitzt, d. h. nur reelle Frequenzen ausstrahlen kann, so daß durchweg $f(s) \leqq 0$ gilt. Die Kreisfrequenz ist ja nach § 1

$$\omega = \sqrt{f(s)}$$

Für die Wellenlänge $\lambda$ gilt hier offenbar

$$\lambda = \frac{2\pi}{s}.$$

Denn die Grundschwingungen sind

$$\Xi_n(t) = \int_0^{2\pi} \frac{e^{+nsi}}{2\pi i \sqrt{f(s)}} \sin\left(t\, i \sqrt{f(s)}\right) ds, \quad n \quad p \quad q$$

Das Dispersionsgesetz ist also

$$\omega^2 = f\left(\frac{2\pi}{\lambda}\right),$$

so daß die Toeplitzsche Erzeugende einen sehr realen [illegible] kalischen Sinn hat. Es gilt dabei

$$x_p(t) = \sum_{q=-\infty}^{+\infty} x_q(0)\, \Xi_{p-q}(t)$$

mit

$$\Xi_n(t) = \int_1^{+\infty} \frac{e^{-\frac{2\pi i}{\lambda} n}}{\lambda^2 \omega} [illegible]$$

Jede in Betracht [illegible] Normierung $\geqq$ [illegible] matrizen** ist die [illegible]

---

* Vgl. T. H. [illegible] media. Cambridge [illegible] dinger. Ann. [illegible]

** O. T[illegible] Göttingen 19[illegible] Math. Ann. 70 [illegible] Paris 1913. [illegible] Upsala 192[illegible]

dann gewiß) beschränkt, wenn die erzeugende Funktion $f(s)$ beschränkt ist. Hierfür ist aber offenbar notwendig und hinreichend, daß das Gitter nicht beliebig große Frequenzen emittieren kann. Wir haben damit für zyklische Matrizen ein anschauliches Kriterium der Beschränktheit gewonnen, welches die physikalische Unnatürlichkeit des Beschränktheitsbegriffes in Evidenz setzt.

§ 3. Optische und akustische Zweige. Will man in der zuletzt gegebenen Darstellung von $\Xi_n$ die Variablenvertauschung $\lambda = \lambda(\omega)$ vornehmen, so muß man die Zweige der zu $\omega = \omega(\lambda)$ inversen Funktion $\lambda = \omega^{-1}(\omega)$ studieren. Es wird sich so der mathematische Inhalt der üblichen Einteilung der Wellen in akustische und optische Bereiche unmittelbar ergeben.

Die Funktion $f(s)$ möge für $0 \leqq s \leqq 2\pi$ mit eventueller Ausnahme endlich vieler Unendlichkeitsstellen regulär und etwa abteilungsweise monoton sein und keine Konstanzstrecken haben. Es sollen ferner

$$\mathfrak{K}_1, \quad \mathfrak{K}_2, \ldots, \quad \mathfrak{K}_m$$

intervallfremde Teilstrecken des Intervalls

$$[0, 2\pi] = \sum_{k=1}^{m} \mathfrak{K}_k$$

bezeichnen derart, daß die Funktion $\omega(\lambda)$ auf $\mathfrak{K}_k$ monoton ist, während dies auf der Vereinigung zweier benachbarter $\mathfrak{K}_k$ nicht gilt (wodurch sie eindeutig festgelegt sind). Durch die Substitution $\lambda = 2\pi s^{-1}$ wird $\mathfrak{K}_k$ auf ein Intervall $\mathfrak{S}_k$ der Halbgeraden $\lambda \geqq 1$ eindeutig abgebildet, so daß

$$[1, +\infty] = \sum_{k=1}^{m} \mathfrak{S}_k$$

gilt. Bezeichnet nun $\mathfrak{T}_k$ das Bild von $\mathfrak{S}_k$, welches durch die Transformation $\omega = \omega(\lambda)$ entworfen wird, so ist $\mathfrak{T}_k$ auf $\mathfrak{S}_k$ durch $\omega = \omega(\lambda)$ offenbar umkehrbar eindeutig bezogen und schlicht, also etwa durch die Ungleichheiten $\gamma_k < \omega < \beta_k$ charakterisiert, wobei allgemein $\gamma_k \geqq 0$ und $\beta_k \leqq +\infty$ gilt. Der „$k$-te Zweig" ist optisch oder akustisch, je nachdem $\beta_k < +\infty$ oder aber $= +\infty$ ausfällt, d. h. je nachdem $\mathfrak{T}_k$ ganz im Endlichen liegt oder nicht.

Die Intervalle $\mathfrak{T}_k$ können einander zum Teil oder völlig überdecken. Man möge sie nach dem Muster der Riemannschen Flächen derart aneinanderfügen, daß das Gebilde die Zusammenhangsverhältnisse der mehr-

deutigen Funktion $\omega^{-1}(\omega)$ veranschaulicht; dann ist es, mit Rücksicht auf die Minimumseigenschaft der zugrunde gelegten Zerlegung von $[0, 2\pi]$, gewiß zusammenhängend. Die kritischen, d. h. die Verzweigungspunkte des Gebildes entsprechen — zumindest sofern man von denjenigen absieht, die über den beiden Punkten $\omega = 0$, $\omega = +\infty$ liegen — gewiß Nullstellen der ersten Ableitung von $\omega(\lambda)$. Wir werden sogleich einsehen, daß die kritischen Punkte des Gebildes auch in einem physikalischen Sinne als „kritisch" zu bezeichnen sind, indem sie die Rolle von Resonanzstellen innehaben können. Dies allein wäre gegenüber der üblichen Theorie eigentlich noch überhaupt nicht neu. Der Sachverhalt wird aber in einer höchst prägnanten Fassung, nämlich in der Gestalt von asymptotischen Behauptungen erscheinen.

§ 4. Über die asymptotische Wellenfortpflanzung. Dieser Betrachtung liegt ebenfalls die explizite Beherrschung der Integrale $\Xi_n(t)$ zugrunde. Es ist vorauszusehen, daß gewisse diskrete Wellenlängen im kontinuierlichen Spektrum gegenüber den übrigen Wellenlängen des Spektrums eine Sonderstellung haben müssen (man denke dabei etwa an Schwebungsstellen von stehenden Wellen). Welche sind nun diese kritischen Wellenlängen?

Man erinnere sich an die folgende (aus dem Zusammenhang kaum herausgerissene) Stelle aus Riemanns Habilitationsschrift*: man „untersuche in diesem Integral die Stelle, wo die Zeichenwechsel des Sinus sich am langsamsten folgen". Eigentlich müßte es „extremal" anstatt „am langsamsten" heißen. Denn es kommt nur darauf an, daß die erste Ableitung verschwinden soll. Dies geht übrigens aus den nachträglichen Bemerkungen Riemanns hervor (l. c. S. 262). — Die Riemannsche Betrachtung mit ihren häufigen „Unendlichkleinen" und „Unendlichgroßen" wird heute wohl auch dem Physiker etwas esoterisch klingen. Doch kann die Riemannsche Methode, wie aus einer wichtigen Arbeit von O. Perron** hervorgeht***, vollständig legalisiert werden.

Auf die nähere Betrachtung von $\Xi_n(t)$ möchte ich jetzt nicht eingehen, da ich auf die wahre Rolle der kritischen Frequenzen bei der Behandlung der erzwungenen Dispersion auch sonst noch zurückzukommen

---

* B. Riemann, Ges. Werke, 2. Aufl., 1892, S. 260—262.
** O. Perron, Archiv der Math. u. Phys. 22, 329—340, 1914.
*** Wenn auch Riemann von Herrn Perron nicht erwähnt wird.

gedenke. Zur Orientierung des Lesers genügt die folgende, von Riemann l. c. abgeleitete Formel:

$$\int_0^{2\pi} \left[\frac{d}{dx}\left(x^\nu \cos\frac{1}{x}\right)\right] \cos n\,(x-a)\,dx$$

$$= \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{\sin\left(2\sqrt{n} - n\,a + \frac{\pi}{4}\right)}{n^{\frac{\nu}{2}-\frac{1}{4}}} + \frac{\varepsilon_n}{n^{\frac{\nu}{2}-\frac{1}{4}}};$$

$$0 < \nu < \tfrac{1}{2}; \qquad \lim_{n=+\infty} \varepsilon_n = 0.$$

Die Riemannsche Methode bezieht sich auf den stabil-elliptischen Fall. Bei den labilen Sinus-Integralen eines Hyperbelspektrums hat man es mit dem Laplaceschen Problem der Funktionen großer Zahlen zu tun. Die Regel, daß nur die Stellen mit verschwindender erster Ableitung asymptotisch nicht belanglos sind, bleibt dabei bekanntlich in Kraft. Doch liegt der Laplacesche Fall wesentlich weniger tief als der Riemannsche, sofern der letztere durch eine komplexe Verschiebung des Integrationsweges nicht auf einen Laplaceschen Fall zurückgeführt werden kann*. Vgl. übrigens meine demnächst in der Math. ZS. erscheinenden Arbeiten über die Funktionen großer Zahlen.

Diese Riemannsche Methode ist nicht zu verwechseln mit der heute ebenfalls nach Riemann genannten, im wesentlichen jedoch von Cauchy herrührenden komplex-analytischen Sattelpunktsmethode (méthode des valeurs principales), die in letzterer Zeit in der Physik (Beugungstheorie, Schrödingersche Zustandsstatistik usw.) zu großer Bedeutung gelangt ist.

§ 5. Die Berechnung der Normalschwingungen. Wir haben bisher die Verhältnisse an dem einfachsten, jedoch (bei sinngemäßer Übertragung, vgl. weiter unten) typischen Beispiel des eindimensionalen Laurentgitters besprochen. Es wurde dabei eine Darstellung der Schwingungen zugrunde gelegt, die nunmehr bewiesen werden soll. Und zwar betrachten wir jetzt bereits das dreidimensionale binäre Halogengitter. Diese Annahme soll bis zum § 9 beibehalten werden, wo endlich der Übergang zu beliebigen Gittern skizziert wird. Hingegen ist für das Gelingen der Labilitätsschlußweise in § 8, im Gegensatz zu unseren

---

* Bei dem Riemannschen Falle des Keplerschen Problems hatte Laplace auch von ihm selber betonte Schwierigkeiten; vgl. den Anhang des fünften Bandes der Méc. Cél. = Oeuvres V, Paris 1882, S. 489 („Ces passages" usw.).

anderen Betrachtungen, die Zugrundelegung eines binären Halogengitters anscheinend wesentlich.

Die Differentialgleichungen der kleinen freien Schwingungen eines beliebigen zyklischen Raumgitters sind von der Form

$$\left.\begin{aligned} \ddot{x}_{p_1 p_2 p_3} &= \sum_{q_1=-\infty}^{+\infty} \sum_{q_2=-\infty}^{+\infty} \sum_{q_3=-\infty}^{+\infty} a_{p_1 p_2 p_3\, q_1 q_2 q_3}\, x_{q_1 q_2 q_3}; \\ p_1, p_2, p_3 &= 0, \pm 1, \pm 2, \cdots \end{aligned}\right\} \tag{1}$$

Die sechsdimensionale, reelle Konstantenmatrix

$$\| a_{p_1 p_2 p_3\, q_1 q_2 q_3} \| \qquad (p_\nu, q_\nu = 0, \pm 1, \cdots, \nu = 1, 2, 3) \tag{2}$$

ist in bezug auf jedes der drei Zeigerpaare $(p_\nu, q_\nu)$ symmetrisch. Wir sagen, daß (2) eine Laurentmatrix ist, wenn es ein nur von drei Zeigern abhängiges System von Zahlen

$$\alpha_{n_1 n_2 n_3}, \qquad n_1, n_2, n_3 = 0, \pm 1, \ldots \tag{3}$$

gibt derart, daß jedes

$$a_{p_1 p_2 p_3\, q_1 q_2 q_3} = \alpha_{p_1 - q_1\, p_2 - q_2\, p_3 - q_3} \tag{4}$$

ausfällt, was wir zunächst voraussetzen. Es ist in (3) wegen der Symmetriebedingung

$$\alpha_{n_1 n_2 n_3} = \alpha_{-n_1 n_2 n_3} = \alpha_{n_1 - n_2 n_3} = \alpha_{n_1 n_2 - n_3}. \tag{5}$$

Aus (1), (4) und aus dem Reaktionsprinzip folgt, da die Partikeln auf sich selbst nicht einwirken, außer (5) auch

$$\alpha_{000} = 0. \tag{6}$$

Man setze nämlich in (4) jedes $p_\nu = q_\nu$. Der Toeplitzschen erzeugenden Funktion $f(s)$ entspricht jetzt eine Funktion von drei Veränderlichen, im Einklang mit dem Umstand, daß die ebene Welle außer der Wellenlänge noch zwei weitere Integrationsparameter enthält, welche den Richtungsvektor der Wellennormale festlegen. Es wird sich um Matrizenmultiplikationen bzw. um die Parsevalsche Vollständigkeitsrelation dreifacher Fourierreihen handeln. Es ist also selbstverständlich, daß man

$$f(s_1, s_2, s_3) = \sum_{n_1=-\infty}^{+\infty} \sum_{n_2=-\infty}^{+\infty} \sum_{n_3=-\infty}^{+\infty} \alpha_{n_1 n_2 n_3}\, e_{n_1 n_2 n_3} \tag{7}$$

zu setzen hat, wobei die Abkürzung

$$e_{n_1 n_2 n_3} = e^{i(n_1 s_1 + n_2 s_2 + n_3 s_3)} \tag{8}$$

benutzt ist. Die $s_\nu$ sind voneinander unabhängige reelle Parameter, die nur modulo $2\pi$ in Betracht kommen, was für (4) charakteristisch ist (vgl. § 9). Bezeichnet $\bar{A}$ die zu $A$ konjugiert komplexe Zahl, so ist

$$\bar{e}_{n_1 n_2 n_3} = e_{-n_1 - n_2 - n_3}. \tag{9}$$

Aus (5) und (7) folgt, daß $f(s_1, s_2, s_3)$ reell und bereits im Sinne

$$f(s_1, s_2, s_3) = f(-s_1, s_2, s_3) = f(s_1, -s_2, s_3) = f(s_1, s_2, -s_3) \tag{10}$$

gerade ist. Mit der Abkürzung

$$\mathfrak{M}(F) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} F(s_1, s_2, s_3)\, ds_1\, ds_2\, ds_3 \tag{11}$$

gilt wegen (9) offenbar

$$\alpha_{n_1 n_2 n_3} = \mathfrak{M}(f \bar{e}_{n_1 n_2 n_3}) \tag{12}$$

[doch kann man hierfür wegen (9) und

$$\alpha_{n_1 n_2 n_3} = \alpha_{-n_1 - n_2 - n_3} \tag{5'}$$

freilich auch

$$\alpha_{n_1 n_2 n_3} = \mathfrak{M}(f e_{n_1 n_2 n_3}) \tag{12'}$$

schreiben]. Mit Rücksicht auf (6) folgt aus (12)

$$\mathfrak{M}(f) = 0, \tag{13}$$

denn man hat

$$e_{000} = 1. \tag{8'}$$

Beim NaCl ist leicht ersichtlich

$$a_{p_1 p_2 p_3 q_1 q_2 q_3} = \frac{(-1)^{p_1 - q_1 + p_2 - q_2 + p_3 - q_3}}{[(p_1 - q_1)^2 + (p_2 - q_2)^2 + (p_3 - q_3)^2]^{3/2}}, \tag{14}$$

also

$$\alpha_{n_1 n_2 n_3} = \frac{(-1)^{n_1 + n_2 + n_3}}{\sqrt{n_1^2 + n_2^2 + n_3^2}^{\,3}}, \tag{15}$$

sofern der Nenner nicht verschwindet, und in diesem Falle gilt (6).

Die allgemeine Lösung von (1) ist gewiß von der Form

$$x_{p_1 p_2 p_3}(t) = \sum_{m_1=-\infty}^{+\infty} \sum_{m_2=-\infty}^{+\infty} \sum_{m_3=-\infty}^{-\infty} \{ x_{m_1 m_2 m_3}(0) \cdot H^{p_1 p_2 p_3}_{m_1 m_2 m_3}(t) + \dot{x}_{m_1 m_2 m_3}(0) \cdot \Xi^{p_1 p_2 p_3}_{m_1 m_2 m_3}(t) \}. \tag{16}$$

Denn

$$x_{p_1 p_2 p_3}(t) = \Xi^{p_1 p_2 p_3}_{q_1 q_2 q_3}(t) \qquad (p_1, p_2, p_3 = 0, \pm 1, \ldots) \tag{17}$$

ist diejenige Partikularlösung, bei welcher für alle $p$

$$x_{p_1 p_2 p_3}(0) = 0, \quad \dot{x}_{p_1 p_2 p_3} = \delta_{p_1 q_1} \cdot \delta_{p_2 q_2} \cdot \delta_{p_3 q_3} \tag{18}$$

gilt; und ebenso gehört

$$x_{p_1 p_2 p_3}(t) = H_{q_1 q_2 q_3}^{p_1 p_2 p_3}(t) \qquad (p_1, p_2, p_3 = 0, \pm 1, \ldots) \tag{19}$$

zu den Anfangsbedingungen

$$x_{p_1 p_2 p_3}(0) = \delta_{p_1 q_1} \cdot \delta_{p_2 q_2} \cdot \delta_{p_3 q_3}, \quad \dot{x}_{p_1 p_2 p_3}(0) = 0. \tag{17}$$

Hierbei sind die drei $q$ irgendwie fest gewählt und $\| \delta_{nm} \|$ bezeichnet die Einheitsmatrix. Wir ordnen dem System der Anfangswerte die beiden Reihen

$$\left.\begin{aligned}
\Phi_0(s_1, s_2, s_3) &= \sum_{m_1=-\infty}^{+\infty} \sum_{m_2=-\infty}^{+\infty} \sum_{m_3=-\infty}^{+\infty} x_{m_1 m_2 m_3}(0) \cdot e_{m_1 m_2 m_3}, \\
\Phi_1(s_1, s_2, s_3) &= \sum_{m_1=-\infty}^{+\infty} \sum_{m_2=-\infty}^{+\infty} \sum_{m_3=-\infty}^{+\infty} \dot{x}_{m_1 m_2 m_3}(0) \cdot e_{m_1 m_2 m_3}
\end{aligned}\right\} \tag{18}$$

zu. Sie können als bekannt gelten. Bei (17) hat man z. B.

$$\Phi_0 = 0, \quad \Phi_1 = e_{q_1 q_2 q_3} \tag{17'}$$

und bei (18)

$$\Phi_0 = e_{q_1 q_2 q_3}, \quad \Phi_1 = 0 \tag{18'}$$

zu setzen. Wir wollen die Funktionen $\Phi_n(s_1, s_2, s_3)$ derart bestimmen, daß

$$x^{(n)}_{p_1 p_2 p_3}(0) = \mathfrak{M}(\Phi_n \bar{e}_{p_1 p_2 p_3}) \quad \left(z^{(n)} = \frac{d^n z}{d t^n}\right) \tag{20}$$

bei einem jeden festen $n$ für alle $p$ gilt. Für $n = 0$ und $n = 1$ wird die Aufgabe durch (19) gelöst. Denn (20) ist gleichwertig mit

$$\Phi_n(s_1, s_2, s_3) = \sum_{m_1=-\infty}^{+\infty} \sum_{m_2=-\infty}^{+\infty} \sum_{m_3=-\infty}^{+\infty} x^{(n)}_{m_1 m_2 m_3}(0) \cdot e_{m_1 m_2 m_3}. \tag{21}$$

Die Funktionen $\Phi_n$ kann man rekursiv bestimmen, wenn man sich an die Parsevalsche Relation

$$\mathfrak{M}(FG) = \sum_{m_1=-\infty}^{+\infty} \sum_{m_2=-\infty}^{+\infty} \sum_{m_3=-\infty}^{+\infty} \mathfrak{M}(F e_{m_1 m_2 m_3}) \, \mathfrak{M}(G \bar{e}_{m_1 m_2 m_3})$$

erinnert. Setzt man hierin $F e_{-n_1 - n_2 - n_3}$ anstatt $F$, so folgt wegen (8) und (9) die scheinbar allgemeinere Multiplikationsformel

$$\mathfrak{M}(F G \bar{e}_{n_1 n_2 n_3})$$
$$= \sum_{m_1=-\infty}^{+\infty} \sum_{m_2=-\infty}^{+\infty} \sum_{m_3=-\infty}^{+\infty} \mathfrak{M}(F e_{m_1 - n_1\, m_2 - n_2\, m_3 - n_3}) \, \mathfrak{M}(G \bar{e}_{m_1 m_2 m_3}). \tag{22}$$

Aus (4), (5), (12) folgt nun

$$a_{p_1 p_2 p_3 q_1 q_2 q_3} = \alpha_{q_1 - p_1\, q_2 - p_2\, q_3 - p_3} = \mathfrak{M}(f\, e_{p_1 - q_1\, p_2 - q_2\, p_3 - q_3}),$$

so daß (1) in der Gestalt

$$\ddot{x}_{p_1 p_2 p_3} = \sum_{q_1 = -\infty}^{+\infty} \sum_{q_2 = -\infty}^{+\infty} \sum_{q_3 = -\infty}^{+\infty} \mathfrak{M}(f\, e_{p_1 - q_1\, p_2 - q_2\, p_3 - q_3})\, x_{q_1 q_2 q_3} \tag{1'}$$

geschrieben werden kann. Hierin ist wegen (20) der Ansatz

$$x_{p_1 p_2 p_3}(t) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\mathfrak{M}(\Phi_n\, \bar{e}_{p_1 p_2 p_3})}{n!}\, t^n \quad (0! = 1) \tag{23}$$

einzusetzen. Durch Vergleichung der Koeffizienten von $t^n$ folgt aus (1') offenbar

$$\mathfrak{M}(\Phi_{n+2}\, \bar{e}_{p_1 p_2 p_3})$$

$$= \sum_{q_1 = -\infty}^{+\infty} \sum_{q_2 = -\infty}^{+\infty} \sum_{q_3 = -\infty}^{+\infty} \mathfrak{M}(f\, e_{p_1 - q_1\, p_2 - q_2\, p_3 - q_3})\, \mathfrak{M}(\Phi_m\, \bar{e}_{q_1 q_2 q_3}). \tag{24}$$

Denn die linkerhand wegen der Differentiation eintretenden Faktoren $(n+2).(n+1)$ werden durch die mit dem Ansatz mitgeführten Fakultäten genau kompensiert (es handelt sich eigentlich um eine Laplacesche Transformation). Aus (5), (22) und (24) ergibt sich aber

$$\mathfrak{M}(\Phi_{n+2}\, \bar{e}_{p_1 p_2 p_3}) = \mathfrak{M}(f\, \Phi_n\, \bar{e}_{p_1 p_2 p_3})$$

für alle $p$, also einfach

$$\Phi_{n+2} = f\, \Phi_n,$$

und daher offenbar

$$\Phi_{2n} = f^n\, \Phi_0, \quad \Phi_{2n+1} = f^n\, \Phi_1,$$

wobei $n$ Exponent ist. Im Falle (17) hat man daher wegen (17')

$$\Phi_{2n} = 0, \quad \Phi_{2n+1} = f^n\, e_{q_1 q_2 q_3},$$

also wegen (23)

$$\Xi^{p_1 p_2 p_3}_{q_1 q_2 q_3}(t) = \sum_{n=0}^{\infty} \mathfrak{M}(f^n\, e_{q_1 q_2 q_3}\, \bar{e}_{p_1 p_2 p_3})\, \frac{t^{2n+1}}{(2n+1)!}$$

$$= \mathfrak{M}\left(e_{q_1 - p_1\, q_2 - p_2\, q_3 - p_3} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{f^n\, t^{2n+1}}{(2n+1)!}\right). \tag{25}$$

Bezeichnet nun $\sqrt{f(s_1, s_2, s_3)}$ einen der beiden Werte dieser Wurzelgröße, so gilt

$$\sum_{n=0}^{\infty} \frac{f^n\, t^{2n+1}}{(2n+1)!} = \frac{1}{\sqrt{f}} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(t\sqrt{f})^{2n+1}}{(2n+1)!}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{f}}\, \mathfrak{Sin}\,(t\sqrt{f}) = \frac{1}{i\sqrt{f}}\, \sin\,(i t \sqrt{f}).$$

also wegen (25), (8), (11), (5)

$$\left.\begin{aligned} \Xi^{p_1 p_2 p_3}_{q_1 q_2 q_3}(t) &= Z_{p_1 - q_1\ p_2 - q_2\ p_3 - q_3}(t), \\ & Z_{n_1 n_2 n_3}(t) \\ = \frac{1}{(2\pi)^3} \int\limits_0^{2\pi} \int\limits_0^{2\pi} \int\limits_0^{2\pi} & \frac{e^{\pm i (n_1 s_1 + n_2 s_2 + n_3 s_3)}}{i \sqrt{f(s_1, s_2, s_3)}} \sin\left(t i \sqrt{f(s_1, s_2, s_3)}\right) ds_1\, ds_2\, ds_3. \end{aligned}\right\} \quad (26)$$

Es liegt auf der Hand, wie jetzt unter Einführung der Wellennormale die Betrachtungen von § 2 sinngemäß zu wiederholen sind. — Ebenso findet man aus (18)

$$\left.\begin{aligned} H^{p_1 p_2 p_3}_{q_1 q_2 q_3}(t) &= \Theta_{p_1 - q_1\ p_2 - q_2\ p_3 - q_3}(t), \\ & \Theta_{n_1 n_2 n_3}(t) \\ = \frac{1}{(2\pi)^3} \int\limits_0^{2\pi} \int\limits_0^{2\pi} \int\limits_0^{2\pi} & e^{\pm i (n_1 s_1 + n_2 s_2 + n_3 s_3)} \cos\left(t i \sqrt{f(s_1, s_2, s_3)}\right) ds_1\, ds_2\, ds_3, \end{aligned}\right\} \quad (27)$$

was freilich wegen der (aus dem „selbstadjungierten" Charakter folgenden) Beziehung $\dot{H} = - \Xi$ auch unmittelbar einleuchtet.

§ 6. **Bemerkung über die mathematischen Gültigkeitsbedingungen.** Es sei $f(s)$ eine für $0 \leqq s \leqq 2\pi$ erklärte integrierbare und nicht identisch verschwindende Funktion und $\nu(f)$ die „Norm" von $f$, d. h. die obere Grenze von $|f(s)|$ für $0 \leqq s \leqq 2\pi$ (bis auf eine Nullmenge), wobei $\nu(f) = +\infty$ nicht ausgeschlossen ist. Man setze ferner

$$\mu_n(f) = \sqrt[n]{\frac{1}{2\pi} \int\limits_0^{2\pi} |f(s)|^n\, ds} \quad (\leqq +\infty).$$
$$+$$

Dann ist bekanntlich

$$\lim_{n = +\infty} \mu_n(f) = \nu(f),$$

und, sofern alle $\mu_n(f) < +\infty$, d. h. alle Potenzen von $f$ integrierbar sind, sogar

$$\lim_{n = +\infty} \frac{\mu_{n+1}(f)}{\mu_n(f)} = \nu(f).$$

Die Funktion $f$ ist daher dann und nur dann beschränkt, wenn die „reduzierten Momente" $\mu_n(f)$ unterhalb einer von $n$ unabhängigen Schranke liegen. Ist aber die Funktion, wie in unserem Falle, nicht beschränkt, so ist die Stärke des Anwachsens der reduzierten Momentenfolge charak-

teristisch für die Stärke des Unendlichwerdens der Funktion. In der Tat ist, wenn z. B.

$$f(s) = \left(\log \frac{s}{2\pi}\right)^{\alpha}, \quad \alpha \geqq 0$$

gesetzt wird,

$$\mu_n(f) = \sqrt[n]{\int_0^1 |(\lg s)^{\alpha}|^n \, ds} = \sqrt[n]{\int_0^{+\infty} e^{-s} s^{n\alpha} \, ds} = \sqrt[n]{\Gamma(n\alpha + 1)} \sim C_{\alpha} n^{\alpha},$$

wobei $C_{\alpha}$ nach Stirling $> 0$, unabhängig von $n$ und $< +\infty$ ausfällt. Entsprechendes gilt bei mehrfachen Integralen.

Hat nun die Maclaurinreihe (25) der Funktion $\Xi$ überhaupt ein Konvergenzgebiet — wofür übrigens

$$\overline{\lim_{n=+\infty}} \sqrt[n]{\frac{\mathfrak{M}(|f|^n)}{(2n)!}} < +\infty$$

notwendig und hinreichend ist —, so ist dabei die in (25) vorgenommene Vertauschung der beiden Grenzübergänge ohne Bedenken gestattet. Wenn

$$\sqrt[n]{\mathfrak{M}(|f|^n)} < \overline{C}_{\alpha} n^{\alpha} \quad \text{und} \quad \alpha < 2$$

ausfällt, so sind die $\Xi$ sogar ganze Funktionen. Doch können die Integrale (26), (27) etwa für reelle $t$ auch dann konvergieren und dabei Lösungen von (1) darstellen, wenn die Maclaurinreihen den Konvergenzradius Null haben. Die Vertauschung der Grenzübergänge in (25) läuft nämlich auf ein Summationsverfahren im Sinne É. Borels hinaus. Es ist sogar der Fall denkbar, wo die Integrale Lösungen liefern, trotzdem nicht alle Potenzen von $f$ integrierbar sind, so daß die Maclaurinreihen nicht einmal formal gebildet werden können.

§ 7. Die ebenen Wellen als Differentiallösungen. Es möge nunmehr das bereits in § 1 berührte Verhältnis der vorliegenden Methode zu der üblichen* aus einem etwas anderen Gesichtspunkt besprochen werden.

Laut (16), (26), (27) ist die allgemeine Lösung von (1') (S. 506) ein Bündel der ebenen Wellen

$$\left.\begin{array}{l} e^{i([p_1-q_1]s_1+[p_2-q_2]s_2+[p_3-q_3]s_3)} \cos\left(t\, i \sqrt{f(s_1, s_2, s_3)}\right), \\ \dfrac{1}{i\sqrt{f(s_1, s_2, s_3)}}\, e^{i([p_1-q_1]s_1+[p_2-q_2]s_2+[p_3-q_3]s_3)} \sin\left(t\, i \sqrt{f(s_1, s_2, s_3)}\right). \end{array}\right\} \quad (28)$$

* Vgl. M. Born, ZS. f. Phys. 8, 390 ff., 1922.

Damit ist eine Kármánsche Vermutung* bewiesen. Denn das Differentialsystem (1′) wird, wie man leicht verifiziert, durch diese ebenen Wellen formal befriedigt.

Letzteres erklärt sich dadurch, daß diese ebenen Eigenwellen aus den Hellingerschen Differentiallösungen des gewöhnlichen homogenen Gleichungssystems

$$x_{p_1 p_2 p_3} = \lambda \sum_{q_1=-\infty}^{+\infty} \sum_{q_2=-\infty}^{+\infty} \sum_{q_3=-\infty}^{+\infty} \alpha_{p_1-q_1\, p_2-q_2\, p_3-q_3}\, x_{q_1 q_2 q_3}, \tag{29}$$

wobei $\lambda$ den Eigenwertparameter bezeichnet, genau in derselben Weise aufgebaut sind, wie die Normalschwingungen eines endlichen Abschnittssystems von (1′) aus den gewöhnlichen Eigenwerten und normierten Nullösungen des entsprechenden endlichen Abschnittssystem von (29). Bei den Hellingerschen Differentiallösungen handelt es sich freilich nur um eine formale, „metaphorische“ Lösung von (29) und dasselbe gilt erst recht bei (1′), (28). Man müßte nämlich die Wellenlösungen „hinreichend“ abschätzen können, während man von vornherein nicht wissen kann, ob man überhaupt sinnvolle („konvergente“) Ausdrücke erhält, wenn (28) in die rechte Seite von (1′) eingesetzt wird. Nun weiß man seit Poincaré, wie vorsichtig man in solchen Fällen mit der Verwendung der Bezeichnung „Lösung“ sein muß: man könnte sonst zu paradoxen Resultaten geführt werden, denn „ces égalités en nombre infini peuvent être remplacées par des inégalités en nombre infini“ **.

---

* Th. v. Kármán, Gött. Nachr. 1912, S. 549.

** H. Poincaré, Bull. Soc. Math. de France **14**, 82, 1886; vgl. **13**, 21, 1885. — Es sei hier eine historische Bemerkung gestattet. Es scheint mir, daß Poincaré in seiner ersten Note gegenüber der Möglichkeit einer widerspruchslosen Behandlung von unendlichen Gleichungssystemen sich noch ebenso skeptisch verhalten hat, wie die damaligen Mathematiker etwa gegenüber dem Bürgerrecht der divergenten Reihen. Es ist übrigens interessant, daß Cauchy in seinen weitschweifigen molekularkinematischen Arbeiten mit keinem Worte erwähnt, daß es sich bei ihm eigentlich um ein unendliches Differentialsystem handelt, das nur zufällig und formal auf ein endliches zurückgeführt werden kann. Ähnlich ist der Standpunkt von Frau Kowalewski in ihrem Aufsatz über die Saturnringe. — Die Wendung kam erst um die Mitte der achtziger Jahre, und zwar durch Poincaré selbst, als die Erfolge der Hillschen Mondtheorie bekannt wurden und als Poincaré — ungefähr gleich nach der zitierten ersten Bulletin-Note, jedoch zum Teil wahrscheinlich bereits unter Hills Einfluß — auch in seinen eigenen geometrischen (Journ. de Math.) und astronomischen (C. R., Bull. Astr., Acta Math.) Untersuchungen unendliche Systeme bewußt und dennoch ohne Ängstlichkeit — d. h. in der Überzeugung der Möglichkeit einer Theorie — anzu-

Bei der üblichen Methode verfährt man wie folgt. Man versucht für die $x_p$ einen Wellenansatz. Mit Ausnutzung des zyklischen Charakters folgt so eine algebraische Relation zwischen der Kreisfrequenz, der Wellennormale und der Wellenlänge. Wenn dieser Zusammenhang (das Dispersionsgesetz) einmal bekannt ist, so muß man nach dem Superpositionsprinzip durch Integration in bezug auf die Wellenparameter zu der allgemeinen Lösung aufsteigen. Es bleibt dabei — abgesehen von den Fragen, die sich mit dem rein formalen Charakter der Lösung erheben — zunächst fraglich, ob man so (wie wir gesehen haben) alle Lösungen erhalten kann und daß, wie sich diese tatsächlich zusammensetzen. Da dabei die Wellen als methodisch primär gelten, so bleibt dann problematisch auch die Möglichkeit dessen, was in der Quantenmechanik als „die richtige Normierung" bezeichnet zu werden pflegt. Unsere Methode geht hingegen darüber noch hinaus, indem sie nicht nur die Möglichkeit einer richtigen Normierung ergibt, sondern unter Benutzung der Toeplitzschen erzeugenden Funktion bzw. der Ewaldschen Rechenmethoden auch die Vorschrift zu der wirklichen Herstellung der Normierung liefert. Letzteres stößt bei der üblichen Behandlung auf manche Schwierigkeiten*, so daß man sich dabei meistens mit dem Ansetzen eines dreifachen Fourierintegrals begnügt, dessen Funktionsargument etwa durch physikalische Betrachtungen zu bestimmen wäre, die auf gewisse Vernachlässigungen hinauslaufen.

§ 8. Über die Labilität des binären Halogengitters. Wir haben auf S. 499 der Einfachheit halber die Stabilität des Gitters (im Sinne des Frequenzspektrums) vorausgesetzt. Es versteht sich von selbst, wie sonst die Betrachtungen z. B. in § 3 zu ergänzen sind. Denn die Normalschwingung ist im allgemeinen die Summe eines auf das stabile Frequenzgebiet erstreckten Integrals und eines entsprechenden Sinus- bzw. Cosinus-Integrals. In § 5, also auch bei (26), (27), wurde nämlich die Stabilität nicht vorausgesetzt. Man wird also neben dem stabilen Riemannschen Gebilde auch ein hyperbolisches haben.

Es sei nun bemerkt, daß die binären Halogengitter gewiß sowohl stabile als auch labile Frequenzgebiete haben. In der Tat muß die erzeugende Funktion $f(s_1, s_2, s_3)$ wegen (13) nicht nur negativer, sondern

---

wenden begonnen hat. Für die spätere Entwicklung, die eigentlich erst mit D. Hilbert (1906) einsetzt, ist dann die oben zitierte und von Poincaré noch vielleicht in einem zum Teil skeptischen Sinne gedachte Bemerkung von grundlegender Bedeutung geworden.

* Vgl. M. Born, Ann. d. Phys. **44**, 605—642, 1914.

auch positiver Werte fähig sein, so daß die Kreisfrequenz, die nach (26), (27) gleich $i\sqrt{f(s_1, s_2, s_3)}$ ausfällt, auch imaginäre Werte annehmen muß. Die Prämisse des Lichtensteinschen Lemmas der Unverzweigtheit. das der Bornschen Frequenztheorie zugrunde liegt*, ist also hier gewiß nicht erfüllt. — Ich will hier darauf nicht näher eingehen, wie sich die Notwendigkeit des Hyperbelspektrums zu der von M. Born** vermuteten Extremumseigenschaft der binären Halogengitter verhält.

Die auch für beliebige Gitter gültige Methode der Labilitätsdiskussion wird sich aus dem nächsten Paragraphen ergeben.

§ 9. **Über die nicht Laurentschen Gitter.** Es wurden bisher nur Gitter mit einer Laurentschen Matrix betrachtet. Es sei nun $a_{pq}\|$ die Matrix eines beliebigen, zunächst eindimensionalen Gitters. Dann gibt es, mit Rücksicht auf die räumlich periodische Ladungsverteilung, eine Zahl $l$ derart, daß

$$a_{m+l\; n+l} = a_{m\,n} \tag{30}$$

für alle $m$ und $n$ gilt. Laurentsch ist die Matrix, wenn (30) bereits mit $l = \pm 1$ gilt, so daß $a_{mn}$ nur von der Differenz $(m - n)$ abhängt. Die allgemeinste Gittermatrix ist also nicht von Laurentschem Typus, sie entsteht aber durch eine Kopplung von endlich vielen Laurentmatrizen.

Es ist daher leicht zu sehen, wie die zu Laurentmatrizen gehörige Toeplitzsche erzeugende Funktion auf den Fall einer beliebigen Gittermatrix zu verallgemeinern ist. Im Laurentschen Falle hat das Frequenzsystem der erzeugenden trigonometrischen Reihe eine arithmetische Progression gebildet, so daß $f$ streng periodisch war. Im allgemeinen Falle ist hingegen eine trigonometrische Reihe anzusetzen, deren Frequenzsystem durch mehrere arithmetische Progressionen gebildet wird. Die endlich vielen Basiszahlen des Frequenzsystems sind dabei irrational und linear unabhängig zu wählen, damit keine „Lücken“ entstehen sollen. Ich benutze hier die Terminologie meiner eingangs zitierten, in dieser Zeitschrift unlängst erschienenen Note, wo ich die Theorie von diesen und auch von allgemeinen „Bohrschen erzeugenden Funktionen“ für quantenmechanische Zwecke entwickelt und auch betont habe, daß dabei die Voraussetzung der Fastperiodizität, von welcher die Beschränktheit der Funktion involviert wird, sich als überflüssig erweist. Denn es kommt alles nur darauf an, daß die Multiplikationsregel bzw. die Parse-

* Enc., S. 574—576 u. ff.

** M. Born, ZS. f. Phys. 7, 260ff., 1922.

valsche Relation bestehen soll*. Aus demselben Grunde ist es völlig belanglos, welche Zahlen als Basiszahlen gewählt werden. Es handelt sich ja nicht um die Funktion an sich, sondern nur um die Reihe als eine Erzeugende (im Laplaceschen Sinne des Wortes), in welche die Basiszahlen nur als Marken eintreten. Ebenso könnte man ja die Toeplitzsche periodische Erzeugende mit einer beliebigen Periode ansetzen. — Dazu kommt auch noch der Gedankenkreis der l. c. behandelten amplitudenäquivalenten Bewegungsform hinzu, der jedoch hier eigentlich belanglos, wenn auch zum wirklichen Verständnis der Verhältnisse notwendig ist.

Entsprechendes gilt freilich auch für den dreidimensionalen Fall, so daß die einzige Komplikation, die durch den Übergang vom Steinsalzmodell zu einem beliebigen Gitter bedingt wird, nur darin besteht, daß die in (11) eingeführte Mittelung $\mathfrak{M}$ allgemeiner, nämlich durch

$$\mathfrak{M}(f) = \lim_{\substack{r_1 = +\infty \\ r_2 = +\infty \\ r_3 = +\infty}} \frac{1}{(2r_1)(2r_2)(2r_3)} \int_{-r_1}^{r_1} \int_{-r_2}^{r_2} \int_{-r_3}^{r_3} f(s_1, s_2, s_3)\, ds_1\, ds_2\, ds_3$$

zu erklären ist.

Es ist interessant, daß die Gitterdynamik den mathematischen Apparat erfordert, der auch der Matrizenmechanik zugrunde liegt.

---

* Wegen Verallgemeinerungen der fastperiodischen Funktionen vgl. N. Bohr, Den sjette skand. math. kongr. København 1925, S. 187—190.

# Zur Theorie der spontanen Teilung von mikroskopischen Tropfen. II.

Von **N. v. Raschevsky** in Pittsburgh, Pa.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 5. März 1928.)

Es wird die in einer vorhergehenden Arbeit aufgestellte Frage nach dem Anfangszustand untersucht, welchem die Konzentrationsverteilung in einem Tropfen genügen muß, damit sich der Tropfen im Laufe der Zeit in zwei teilt. Es werden ferner Fälle untersucht, bei welchen infolge Zusammenwirkens von Diffusionsprozessen und chemischen Umwandlungen im Tropfen ein quasistationärer, der jeweiligen Größe des Tropfens entsprechender Zustand sich einstellt. Die Bedingungen der Teilungsfähigkeit unter diesen Umständen werden formuliert. Es werden allgemeine Betrachtungen über mehrphasige Tropfen gemacht. — Zusammenfassung am Schlusse.

In einer vor kurzem in dieser Zeitschrift erschienenen Abhandlung* haben wir einige der möglichen Bedingungen und Faktoren untersucht, welche zu einer spontanen Zweiteilung eines Flüssigkeitstropfens führen können.

Insbesondere haben wir im letzten Paragraphen von I den Umstand betont, daß die durch endliche Diffusionsgeschwindigkeit hervorgerufenen Konzentrationsunterschiede eine Fülle von Möglichkeiten in dieser Richtung ergeben. Jedoch sind wir damals bei der Formulierung des Problems und einigen sehr allgemeinen Überlegungen stehengeblieben. In der vorliegenden Mitteilung soll ein Schritt weiter gemacht werden, und die Rolle der Diffusionserscheinungen auf den Teilungsprozeß näher untersucht werden.

§ 1. Wir haben in I, S. 288—289, die Möglichkeit der Existenz von nicht kugelförmigen Tropfen betrachtet, und darauf hingewiesen, daß es wohl denkbar ist, daß im Laufe der Zeit der Tropfen sich von selbst in zwei Tropfen teilen wird, wegen der Konzentrationsunterschiede, welche sich auf der Oberfläche ausbilden, wenn nur die Anfangsverteilung der Konzentration in bestimmter Weise gewählt wird. Wir haben dort (siehe S. 289) das Problem formuliert: D i e B e d i n g u n g z u b e s t i m m e n, w e l c h e r d e r A n f a n g s z u s t a n d d e s T r o p f e n s g e n ü g e n m u ß, d a m i t s i c h i m L a u f e d e r Z e i t d e r T r o p f e n i n z w e i T r o p f e n t e i l e.

Wir wollen nun hier zeigen, daß die Lösung dieses Problems sich auf die Lösung einer Art von Cauchyschen Problems (im Sinne

* ZS. f. Phys. **46**, 568, 1928, weiter zitiert als I.

Hadamards) zurückführen läßt. Nämlich auf die Bestimmung eines Integrals der Gleichung

$$\frac{\partial k}{\partial t} = \alpha \Delta^2 k \tag{I}$$

im Innern eines Gebietes, welches durch eine geschlossene, sich mit der Zeit in vorgeschriebener Weise stetig deformierenden Fläche begrenzt ist, wenn auf dieser Fläche die Werte von $\bar{k}$ und $\frac{\partial \bar{k}}{\partial \nu}$ ($\nu$ = Normale) für alle Zeiten vorgeschrieben sind. Es handelt sich also um ein Cauchysches Problem für eine Hyperfläche in vierdimensionalem Raume

$$S(x, y, z, t) = 0. \tag{1}$$

Wir präzisieren jetzt unser Diffusionsproblem etwas mehr.

Zuerst muß die Konzentration $k$ von $b$ in einem Tropfen der Gleichung (1) genügen. Außerdem muß sie die Randbedingung *

$$\frac{\partial \bar{k}}{\partial \nu} + H(\bar{k})(\bar{k} - k_0) = 0 \tag{II}$$

erfüllen, wo aber jetzt allgemein $H$ eine gegebene Funktion von $k$ ist **.

* I., Formeln 41 und 49.

** Ein gelöster kapillaraktiver Stoff ist, wie bekannt, fast ausschließlich an der Oberfläche konzentriert. Es entsteht also eine Inhomogenität des Tropfens wohl auch ganz unabhängig von der Wirkung jeglicher Diffusionserscheinungen. Diese Art von Inhomogenität haben wir in § 2 von I untersucht. Es bildet sich dabei eine monomolekulare Oberflächenschicht, welche sich wie eine selbständige „zweidimensionale" Phase verhält. Die Flächenkonzentration des diese Phase bildenden Stoffes, welche durch die Anzahl der Moleküle pro Quadratzentimeter gegeben ist, hängt in bekannter Weise (I, siehe S. 579) von der Volumenkonzentration, d. h. der Anzahl der gelösten Kubikzentimeter in Moleküle ab. Nun ist aber zwischen der hier betrachteten Konzentration $\bar{k}$ an der Oberfläche und der dortigen „Flächenkonzentration" wohl zu unterscheiden. In dem hier behandelten Falle ist die Volumenkonzentration $k$ von $b$ von Punkt zu Punkt verschieden. Man wird jedoch mit Recht annehmen, daß die Oberflächenkonzentration der Monomolekularschicht, welche die Oberflächenspannung bestimmt, von der Volumenkonzentration in den von der Oberfläche entfernten Volumenelementen unabhängig sein wird, und nur durch die Volumenkonzentration in der direkt der Oberfläche anliegenden Volumenelementen bestimmt ist. Diese Konzentration ist es, die wir mit $\bar{k}$ bezeichnen. Ist $n$ die Anzahl der gelösten Moleküle, so ist $k$ durch

$$k = \frac{dn}{d\tau} = k\,(x, y, z) \tag{2}$$

definiert, wo $d\tau = dx\,dy\,dz$ das Volumendifferential bedeutet. Demgemäß stellt $\bar{k}$ den Wert von $\frac{dn}{d\tau}$ für das an der Oberfläche liegende Volumendifferential $d\tau$ dar.

In gewissem Sinne handelt es sich hier um die Diffusion durch eine Membran, welche aus der monomolekularen Schicht besteht, und deren Konstitution selbst

Ferner muß für jedes Zeitmoment die Gleichung*

$$\gamma\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right) = f(\bar{k})\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right) = \text{Const} \tag{3}$$

$(\gamma =$ Oberflächenspannung$)$

erfüllt werden. Die Konstante auf der rechten Seite bestimmt den Kapillardruck, welcher den Druck $p'$, unter welchem der Tropfen steht, bei konstantem äußeren Druck, bestimmt. Letzterer aber ist vermittelst der Zustandsgleichung von der Dichte der Tropfenphase abhängig. Es ist also die rechte Seite von (3) durch die Angabe der jeweiligen Masse $m(t)$ des Tropfens und des jeweiligen Volumens $V$ bestimmt**. Letzteres ist aber durch die Angabe der Gleichung

$$z = F(x, y, t) \tag{4}$$

der Oberfläche des Tropfens bestimmt.

Wir drücken dies aus, indem wir für die Konstante in (3) schreiben

$$\mathfrak{U}\,(m, F),$$

wo der gotische Buchstabe das Zeichen eines Funktionals ist***.

Demnächst läßt sich (3) so schreiben:

$$f(\bar{k})\,\frac{(1+q^2)\,s - 2\,p\,q\,u + (1+p^2)\,r}{(1+p^2+q^2)^{3/2}} = \mathfrak{U}\,(m, F), \tag{III}$$

wenn $p, q, s, r, u$ die Bedeutung haben

$$p = \frac{\partial F}{\partial x},\; q = \frac{\partial F}{\partial y},\; s = \frac{\partial p}{\partial x},\; r = \frac{\partial q}{\partial x},\; u = \frac{\partial p}{\partial y} = \frac{\partial q}{\partial x} \tag{5}$$

Wir nehmen weiter an, daß durch Ausscheiden der Substanz $a$ aus der umgebenden Phase die Masse und das Volumen des Tropfens mit der

---

durch die Volumenkonzentration in der Nähe der Oberfläche bestimmt ist. Von diesem Standpunkt aus erscheint es natürlich, $H$ von $\bar{k}$ abhängig zu machen.

* I., siehe S. 588.

** Hierbei wird stillschweigend die Annahme gemacht, daß das Vorhandensein von $b$ in $a$ die Dichte von $a$ nicht merklich ändert. Mit anderen Worten, der Zusatz von $b$, welcher in kleinen Mengen gedacht werden muß, beeinflußt nur die Oberflächenerscheinungen. Die in die Zustandsgleichung eingehenden Volumeneigenschaften bleiben aber praktisch unverändert. Diese Annahme ist physikalisch wohl berechtigt, da ja winzige Zusätze von kapillaraktiven Stoffen genügen, um sehr große Veränderungen der Oberflächenspannung $\gamma$ hervorzurufen. (Vgl. etwa P. Lecomte du Nouy, Surface equilibria in biological and organic colloids. 1927.) Würden wir diese vereinfachende Annahme nicht machen, so würde das Problem ungeheuer kompliziert.

*** Unter Funktional verstehen wir einen Ausdruck, welcher von der Gestalt einer bestimmten Funktion abhängt.





Zeit zunehmen, was natürlich im Sinne einer Verminderung der Konzentration von $b$ in $a$ wirkt. Der Einfachheit halber nehmen wir an, daß die Ausscheidung von $a$ nur auf der Oberfläche des Tropfens vor sich geht, und daß daher die Geschwindigkeit der Massenzunahme proportional der augenblicklichen Oberfläche ist, also wenn $A$ eine Konstante bedeutet,

$$\frac{dm}{dt} = AS = A\mathfrak{S}(F), \tag{IV}$$

wenn $m$ die Masse des Tropfens und $S$ der Flächeninhalt seiner Oberfläche ist.

Sind nun noch zurzeit $t = 0$ die Masse $m_0$ des Tropfens und die Gleichung seiner Oberfläche

$$z = F_0\,(x, y) \tag{V}$$

gegeben, auch die Verteilung der Konzentration

$$k = \varphi_0\,(x, y, z) \tag{VI}$$

und will man wissen, was mit dem Tropfen im Laufe der Zeit geschieht, so handelt es sich um das Aufsuchen von 3 Funktionen

$$m = w\,(t) \tag{6}$$

$$z = F\,(x, y, t) \tag{7}$$

und

$$k = \varphi\,(x, y, z, t), \tag{8}$$

welche dem System der Gleichungen (I) bis (IV) genügen, und für $t = 0$ sich auf $m_0$, (V) und (VI) reduzieren.

Unser Problem ist aber ein Umgekehrtes: Nämlich die Anfangsbedingungen $m_0$, $F_0$ und $\varphi_0$ so zu bestimmen, daß die Fläche (7), welche sich als Lösung des Systems (I) bis (IV) ergibt, zu einer bestimmten Zeit $t$ sich in zwei geschlossene Flächen teile. Um dies zu tun, wählen wir irgend eine, im übrigen beliebige, stetig sich deformierende Fläche

$$z = F^0\,(x, y, t),$$

welche diese Eigenschaft besitzt. Wir berechnen nun ihren Flächeninhalt als Funktion der Zeit

$$S = B\,(t) \tag{9}$$

und ermitteln durch Integration der Gleichung

$$\frac{dm}{dt} = B\,(t) \tag{10}$$

mit der Anfangsbedingung

$$m\,(0) = m_0 \tag{11}$$

die Funktion

$$m = w^0\,(t). \tag{12}$$

Wir setzen dann die Werte $m = w^0(t)$ und denjenigen des von $z = F^0(x, y, t)$ begrenzten Volumens in das Funktional $\mathfrak{U}$ von (III) ein. Die rechte Seite von (III) wird dann eine Funktion von $t$ allein.

Jetzt aber können wir für jedes Zeitmoment $t > 0$ solch eine Verteilung von $\bar{k}$ an der Oberfläche angeben, daß für die momentane Gestalt der Fläche die Gleichnng (III) erfüllt ist, weil der Differentialausdruck auf der linken Seite von (III) eine gegebene Funktion der Koordinaten ist. $\bar{k}$ ist dann auf der gesamten Oberfläche als Funktion der Zeit

$$\bar{k} = \Theta(t) \tag{13}$$

gegeben. Setzt man das so bestimmte $\bar{k}$ jetzt in (II) ein, so erhält man auch $\frac{\partial \bar{k}}{\partial \nu}$ als Funktion der Zeit auf der gesamten Oberfläche

$$\frac{\partial \bar{k}}{\partial \nu} = \beta(t). \tag{14}$$

Wenn wir nun imstande sind, durch die Angaben von $\bar{k}$ und $\frac{\partial \bar{k}}{\partial \nu}$ auf $F^0$ eine Lösung von (I) in dem von $F^0$ begrenzten Volumen zu bestimmen, so ist dadurch unser Problem gelöst. Denn ist diese Lösung

$$k = \varphi^0(x, y, z, t), \tag{15}$$

so brauchten wir nur in (V) und (VI)

$$F_c(x, y) = F^0(x, y, 0) \tag{16}$$

und

$$\varphi_0(x, y, z) = \varphi^0(x, y, z, 0) \tag{17}$$

zu setzen, um die gesuchten Anfangsbedingungen zu erhalten. Denn die Funktionen $k = \varphi^0$ und $z = F^0$, welche diesen Anfangsbedingungen wohl genügen, genügen auch nach der Art ihrer Herstellung den Gleichungen (I) bis (IV). Außerdem aber teilt sich die Fläche $F^0$ für ein bestimmtes $t$ in zwei Flächen. Im vierdimensionalen Raume haben wir es mit einer Hyperfläche zu tun, welche einen sich verzweigenden Schlauch darstellt. Hat dieser Schlauch mehrere Verzweigungen, so gibt die Lösung des betreffenden Randwertproblems die Anfangsbedingungen an, welche eine fortschreitende Teilung der Teiltropfen hervorrufen wird.

Allerdings ist die Wahl von $F^0$ nicht ganz frei. Sie ist dadurch beschränkt, daß die Dichte des Tropfens zwischen zwei festen Grenzen



eingeschlossen bleiben muß, da sonst sich physikalisch unmögliche Werte für $\gamma$ bzw. $\bar{k}$ ergeben können. Dies läuft darauf hinaus, daß zu jeder Zeit

$$d_1 < \frac{\int_0^t S(t)\,dt}{V(t)} < d_2$$

erfüllt werden muß, wenn $S(t)$ und $V(t)$ die Oberfläche, bzw. das eingeschlossene Volumen bedeuten.

Es muß noch bemerkt werden, daß wir in den Betrachtungen dieses Paragraphen den möglichen Einfluß von Strömungen, welche längs der Oberfläche eines Tropfens entstehen, wenn die Oberflächenspannung längs dieser sich verändert, ganz außer acht gelassen haben. Physikalisch ist dies nur dann gerechtfertigt, wenn die Viskosität des Tropfens so groß ist, daß diese Strömungen sich nicht ausbilden können. Unsere Überlegungen gelten also nur für solche hochviskose Tropfen.

§ 2. Stationäre Diffusionsprozesse. Wir kehren nun wieder zu der in I. gemachten Einschränkung zurück, nämlich, daß die Geschwindigkeit der Größenveränderung des Tropfens sehr langsam sei im Vergleich zu der Geschwindigkeit der Diffusionsprozesse. Wir kehren auch wieder zur Betrachtung von kugelförmigen Tropfen zurück. Doch stellen wir jetzt unsere Betrachtungen in einer Hinsicht allgemeiner auf. Wir nehmen nämlich an (was übrigens in der Natur meist der Fall sein wird), daß neben den reinen Diffusionserscheinungen auch verschiedene Umsetzungen rein chemischer Natur im Tropfen vor sich gehen, welche zur Folge haben, daß die diffundierenden Stoffe in dem Tropfen immer wieder verschwinden, eventuell wieder neu geschaffen werden. Unter diesen Umständen und unter Festhalten an der Annahme, daß die Diffusion und auch die Umwandlungsprozesse, im Vergleich mit dem Gesamtwachstum des Tropfens, sehr schnell vor sich gehen, wird sich für jeden Zeitmoment im Tropfen ein stationärer (vielleicht besser „quasistationärer") Zustand einstellen, welcher durch die jeweilige Größe des Tropfens bestimmt ist. Allgemein müßte man annehmen, daß die Wachstumsgeschwindigkeit des Tropfens selbst von der jeweiligen Konzentration der gelösten Stoffe abhängt. Wir beschränken uns aber im folgenden zuerst auf den Fall, daß die Wachstumsgeschwindigkeit eine vorgeschriebene ist, unabhängig von der jeweiligen Konstitution des Tropfens.

Um ein Beispiel zu geben, greifen wir zu dem Falle eines Tropfens, welcher aus einer sich aus der umgebenden Phase ausscheidenden Substanz $a$ besteht, in welcher zwei andere Substanzen $b$ und $c$ gelöst sind.

Es sollen nun aber jetzt $b$ und $c$ aus $a$ in jedem Volumenelement wegen einer chemischen Zersetzungsreaktion entstehen, wobei der Betrag der in der Sekunde im Kubikzentimeter entstandenen $b$ gleich $q$ sei, der von $c$ aber $w$; $b$ und $c$ diffundieren nun aus dem Tropfen in die umgebende Phase, in welcher ihre Konzentration praktisch konstant angenommen wird. Die Konzentration $k_b$ und $k_c$ von $b$ und $c$ genügen der Differentialgleichung

$$\alpha_b \Delta^2 k_b - \frac{\partial k_b}{\partial t} = -q \quad \text{und} \quad \alpha_c \Delta^2 k_c - \frac{\partial k_c}{\partial t} = -w \tag{18}$$

mit der Randbedingung

$$\frac{\partial \bar{k}_b}{\partial v} + H_b(\bar{k}_b - k_b^0) = 0 \text{ und } \frac{\partial \bar{k}_c}{\partial v} + H_c(\bar{k}_c - k_c^0) = 0, \tag{19}$$

wo $\alpha$ und $H$ dieselben Bedeutungen wie vorher haben und der Index die Beziehung zu $b$ bzw. $c$ angibt. $k^0$ ist die Konzentration des betreffenden Stoffes in der umgebenden Phase.

Das Problem ist mathematisch mit demjenigen der Abkühlung einer Kugel, in welcher gleichzeitig Wärme erzeugt wird, identisch. Dieses Problem ist von J. H. Awbery* behandelt worden und wir können die von ihm angegebene Formel direkt auf unseren Fall übertragen.

Bedeutet $r_0$ den sehr langsam veränderlichen Radius des Tropfens so ist im stationären Zustand, welcher gemäß der Annahme in der Kugel sich schnell einstellt, die Verteilung der Konzentration von $b$ und $c$, in unserer Bezeichnungsweise

$$k_b = \frac{(r_0^2 - r^2)\,q}{6\,\alpha_b} + \frac{q\,r_0}{3\,H_b \alpha_b} + k_b^0 \tag{20}$$

mit einer entsprechenden Gleichung für $k_c$**.

Der Tropfen ist jetzt keinesfalls homogen, da die Konzentrationen von $b$ und $c$ sich räumlich verändern. Kennt man den Ausdruck der freien Energie des Gemisches $(a, b, c)$ als Funktion der Konzentrationen, sowie die Abhängigkeit der Oberflächenspannung von den Werten der Oberflächenkonzentrationen

$$\bar{k}_b = \frac{q\,r^0}{3\,H_b \alpha_b} + k_b^0; \quad \bar{k}_c = \frac{w\,r^0}{3\,H_c \alpha_c} + k^0{}_c. \tag{21}$$

---

* J. H. Awbery, Phil. Mag. (7) 4, 629, 1927.

** Mathematisch wird (20) aus der Lösung von (18) für $t = \infty$ erhalten; oder auch durch Integration von (18), nachdem dort die Ableitungen nach der Zeit gleich Null gesetzt sind.

so läßt sich vermittelst (20) die gesamte freie Energie des Tropfens als Funktion des jeweiligen Radius $r_0$ angeben. Dies gilt nun allgemein für beliebige stationäre Prozesse. Wir können etwa annehmen, daß $b$ aus der äußeren Phase in $a$ hineindiffundiert und dort nach einem bestimmten Gesetz absorbiert wird. Die Absorption in der Zeiteinheit konnte entweder als von der Konzentration $k_b$ unabhängig oder, was der Natur der Sache mehr entspechen würde, als der Konzentration $k_b$ proportional angenommen werden.

Solange die Diffusion und die chemischen Umsetzungsprozesse im Vergleich mit dem Wachstum des Tropfens sehr schnell vor sich gehen, stellt sich immer ein dem jeweiligen Radius des Tropfens entsprechender Zustand ein, welcher die freie Energie des Tropfens als Funktion des Radius eindeutig bestimmt.

Was uns aber interessiert, ist die Abhängigkeit der freien Energie von der Masse, wie wir in I, siehe S. 573, gesehen haben; damit sich der Tropfen spontan teilen kann, muß die Ungleichung bestehen:

$$F(m_1) + F(m_2) < F(m_1 + m_2). \tag{22}$$

Doch müssen wir sofort bezüglich der Anwendung dieser Ungleichung auf die hier betrachteten Fälle eine grundsätzliche Bemerkung machen. Während in den in I, § 1, betrachteten Fällen angenommen wurde, daß alle Veränderungen des Tropfens im Vergleich zum Teilungsprozeß sehr langsam verlaufen, ist das hier nicht der Fall. Denn der Diffusionsprozeß ist als sehr schnell vorausgesetzt; die Einstellung des jeweiligen stationären Zustandes geschieht praktisch momentan. Teilen wir nun den Tropfen in zwei, so werden sich sofort die Konzentrationsverteilung und auch die absoluten Werte der Konzentrationen der verschiedenen im Tropfen vorhandenen Stoffe verändern, daher werden aber auch deren Massen sofort etwas beeinflußt, und es wird allgemein die Summe der Massen der Teiltropfen von der Masse des ursprünglichen Tropfens, praktisch sofort nach der Teilung, etwas verschieden sein.

Dieser Schwierigkeit können wir zurzeit nur dadurch entgehen, daß wir noch folgende Einschränkung einführen. Die Masse des Tropfens ist durch die Grundsubstanz $a$, welche im Tropfen praktisch homogen verteilt ist (es können deren auch mehrere sein), bestimmt. Die in der bzw. den Grundsubstanzen gelösten Stoffe, deren Konzentrationsverteilung durch den jeweiligen Radius des Tropfens bestimmt ist, sind nur in geringer Menge vorhanden, so daß die Veränderung der Konzentrationen praktisch auf die Gesamtmasse des Tropfens keinen Einfluß hat. Man wird wohl

auch hier die Annahme machen müssen, welche wir in § 1 (Fußnote **, S. 515) gemacht haben, nämlich, daß die Anwesenheit der gelösten Stoffe praktisch nur die Oberflächeneigenschaften beeinflußt. Der praktisch zu berücksichtigende Anteil der freien Energie wird also nur die Oberflächenenergie sein. Wir werden dies unten an einem rechnerischen Beispiel illustrieren.

Unter diesen Einschränkungen benutzen wir (22) als Kriterium einer Teilungsmöglichkeit. Da nun die Masse des Tropfens auch eine eindeutige Funktion des Radius ist, so können wir die gesamte freie Energie des Tropfens als Funktion der gesamten Masse betrachten*.

Wir beschränken uns also, wie gesagt, auf den Fall, daß die freie Energie des Volumens praktisch der Gesamtmasse des Tropfens proportional ist, und daß der einzige zu betrachtende Anteil der totalen freien Energie die gesamte Oberflächenenergie $F_{12}$ ist. Diese ist durch die Konzentrationen der gelösten Stoffe bestimmt und daher auch eine Funktion des Radius oder der Masse des Tropfens.

Das Teilungskriterium heißt jetzt

$$F_{12}(m_1 + m_2) > F_{12}(m_1) + F_{12}(m_2). \tag{23}$$

Wenn wir nun die Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der Masse des Tropfens betrachten, so kann entweder die Oberflächenspannung mit wachsender Masse des Tropfens fallen, oder aber auch wachsen. Im ersten Falle ist offenbar eine spontane Teilung unmöglich, da (23) nicht erfüllt werden kann.

Im zweiten Falle hat man vier Möglichkeiten zu betrachten, welche durch die Kurven *a*, *b*, *c*, *d* der Fig. 1 dargestellt sind.

Im Falle *a* kann eine spontane Teilung nie eintreten, denn es ist stets

$$F_{12}(m_1 + m_2) < F_{12}(m_1) + F_{12}(m_2).$$

Dagegen ist im Falle *b* die Ungleichung (23) für jedes $m$ erfüllt. Der Tropfen wird sich immer wieder teilen, bis er sich vollständig auflöst. Im Falle *c* wird der Tropfen unterhalb des Punktes $m_0$ nicht teilungsfähig sein, wohl aber oberhalb. Er wird also bis zur Größe $m_0$ anwachsen, sich dann teilen, und jeder Teil wird wieder bis zu dieser Größe anwachsen, um sich wieder zu teilen, usw.

Im Falle *d* endlich tritt das umgekehrte ein: der Tropfen ist nur unterhalb einer gewissen Grenze $m_0$ spontan teilungsfähig. Der Fall ist dem in I, § 3 behandelten in gewisser Hinsicht ähnlich.

* Diese Funktion braucht aber nicht unbedingt eine eindeutige zu sein. Doch dürfte dies nur ausnahmsweise vorkommen.



Aus diesen Betrachtungen folgt:

Damit sich der Tropfen nur oberhalb einer gewissen Grenze spontan teilen kann, ist es notwendig, daß die Ableitung aus der gesamten Oberflächenenergie des Tropfens nach seiner Masse ein Minimum hat.

Damit der Tropfen nur unterhalb einer gewissen Größe spontan teilungsfähig sei, muß die Ableitung seiner gesamten

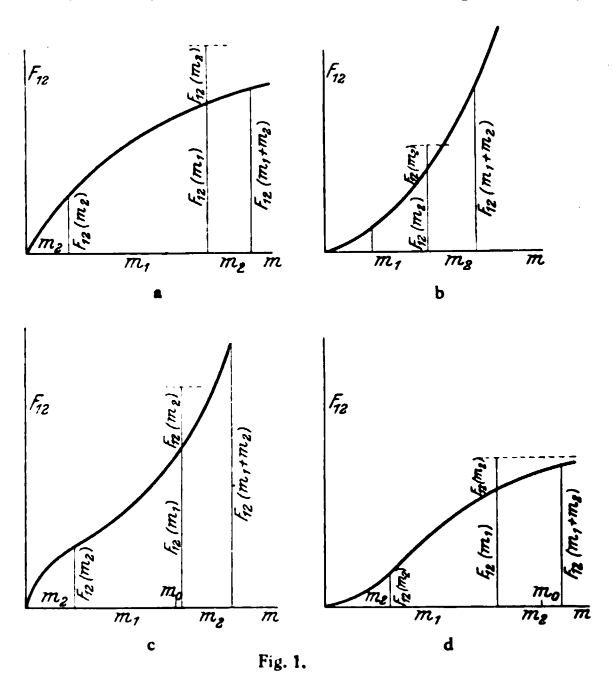



Fig. 1.

Oberflächenenergie nach seiner Gesamtmasse ein Maximum haben.

Fällt aber $\frac{dF_{12}}{dm}$ monoton, so ist der Tropfen überhaupt nicht spontan teilungsfähig und kann bis zu einer beliebigen Größe anwachsen.

Steigt dagegen $\frac{dF_{12}}{dm}$ monoton, so ist der Tropfen überhaupt nicht existenzfähig.

Wir untersuchen hier ein Beispiel, welches einige der erwähnten Möglichkeiten illustriert.

Es bestehe der Tropfen wieder aus der Substanz $a$, in welcher von außen $b$ hineindiffundiert, und dann im Tropfen absorbiert wird, wobei die pro Zeiteinheit absorbierte Menge als unabhängig von der Konzentration angenommen wird.

Wir haben hier die schon erwähnten Formeln von Awbery zu gebrauchen, nur daß jetzt die Vorzeichen andere sind.

Insbesondere haben wir für die uns interessierende Konzentration an der Oberfläche $\bar{k}$, laut (21)

$$\bar{k} = k^0 - \frac{w r_0}{3 H \alpha} = k_0 - A r_0. \tag{24}$$

Da gemäß der Voraussetzung die Anwesenheit von gelösten $b$ die Dichte von $a$ nicht merklich ändert, so können wir die Abhängigkeit von $F_{12}$ vom Volumen anstatt von der Masse des Tropfens betrachten, wie wir es schon gelegentlich in I, S. 583 getan haben.

Nun sind hier zwei Fälle zu unterscheiden: Kleine und große Konzentration $\bar{k}$. Für kleine Konzentrationen gilt für die Oberflächenspannung $\gamma$*

$$\gamma = \gamma_0 - B\bar{k}, \tag{25}$$

wo $B$ eine von der Temperatur und der chemischen Beschaffenheit des Tropfens abhängende Konstante ist. (24) und (25) ergeben

$$\gamma = \gamma_0 - Bk^0 + ABr_0 = C + ABr_0 \qquad (C = \gamma_0 - Bk^0)$$

oder

$$F_{12} = 4\pi r_0{}^2 \gamma = 4\pi C r_0^3 + 4\pi A B r_0^3. \tag{26}$$

Drückt man $F_{12}$ durch das Volumen $V = \frac{4}{3}\pi r_0^3$ aus, so erhält man einen Ausdruck von der Gestalt

$$F_{12} = D V^{2/3} + E V, \tag{27}$$

wo $D$ und $E$ von $V$ unabhängige positive Konstante sind. Die $F_{12}$-$V$-Kurve gehört zu der in Fig. 1a dargestellten Art. Der Tropfen ist spontan nicht teilungsfähig**.

Bei großen $\bar{k}$ sind aber die Verhältnisse anders. Hier wird die Abhängigkeit der $\gamma$ von $k$ durch einen Ausdruck von der Art***

$$\gamma = B - C \log \bar{k} \tag{28}$$

* A. Gyemant, Handb. d. Phys., Bd. VII, S. 381.

** Oberhalb eines gewissen Radius verschwindet die Konzentration $\bar{K}$ von $b$ überhaupt, da im Tropfen pro Zeiteinheit mehr $b$ absorbiert wird, als durch seine Oberfläche von außen hineindiffundiert. Von diesem Radius an bleibt $\gamma$ konstant und $F_{12}$ wächst wie $V^{2/3}$. Eine spontane Teilung tritt also auch hier nicht ein.

*** A. Gyemant, l. c.

geliefert. Zusammen mit (24) ergibt dies für $F_{12}$ einen Ausdruck von der Form

$$F_{12} = V^{2/3}[B' - C' \log(k^0 - A' V^{1/3})], \tag{29}$$

wo $A'$, $B'$ und $C'$ andere Konstanten sind, welche sich durch $A$, $B$ und $C$ ausdrücken lassen. Die Ableitung

$$\frac{dF_{12}}{dV} = \frac{1}{3}\frac{A'C'}{k^0 - A'V^{1/3}} + \frac{2}{3}V^{-1/3}[B' - C'\log(k^0 - A'V^{1/3})] \tag{30}$$

wird nun für $V = 0$ und $V = \left(\frac{k^0}{A'}\right)^3$ unendlich, hat also ein Minimum. Der Tropfen ist also **oberhalb** einer gewissen Grenze spontan teilungsfähig.

Es muß hier noch folgendes bemerkt werden: es kann geschehen, daß der Wendepunkt der Kurve (29) solch einem $V$ entspricht, welches sehr nahe an $\left(\frac{k^0}{A'}\right)^3$ liegt. Dann ist aber $\bar{k}$ klein, und man kann überhaupt die Gleichung (28) nicht anwenden. Man sieht aber leicht ein, daß es stets solche Werte der Konstanten $A'$, $B'$, $C'$ gibt, für welche der Wendepunkt bei genügend kleinen $V$, also genügend großen $\bar{k}$, liegt. Es können nämlich $B'$ und $C'$ so gewählt werden, daß der Ausdruck in eckigen Klammern in (30) bei beliebig großem $\bar{k} = k^0 - A' V^{1/3}$ gleich Null, oder jedenfalls verschwindend klein wird. Dann ist $\frac{dF_{12}}{dV}$ nur durch das erste Glied von (30) gegeben, und wächst also mit wachsendem $V$.

Es liegt also der Wendepunkt sicher unterhalb des betreffenden $V$, also noch bei genügend großen Konzentrationen, um den Gebrauch von (28) zu rechtfertigen.

Nun sind aber $A'$, $B'$, $C'$ durch die Diffusionskonstante und andere Materialkonstanten (auch durch die Temperatur!) bestimmt. Wir sehen also, daß wenn diese Konstanten in geeigneter Weise gewählt sind, der Tropfen sich bei einer bestimmten Größe teilen wird, und die Teiltropfen wieder nur bis zu dieser Größe anwachsen, usw.

Nun ist aber in dem betrachteten Beispiel noch eine Möglichkeit zu berücksichtigen. Es hat nämlich P. **Lecomte du Nouy*** gefunden, daß beim Zusatz gewisser organischer kapillaraktiver Stoffe bei einer bestimmten Konzentration, welche von dem Verhältnis der Oberfläche zum Volumen, $S/V$ des Lösungsmittels abhängt, ein ausgeprägtes Minimum der Oberflächenspannung beobachtet wird.

* l. c.

Nun sind $S/V$ und $\bar{k}$ beide Funktionen des Radius und es kann vorkommen, daß für einen bestimmten Radius $S/V$ und $\bar{k}$ gerade die dem Minimum von $\gamma$ entsprechenden Werte haben. Die $F_{12}$-$m$-Kurve kann dann selbst ein ausgeprägtes Minimum haben, wie es in der Fig. 2 gezeigt ist. Und unter diesen Umständen kann wohl die Ungleichung (23) im Punkte $m_k$ erfüllt sein und der Tropfen sich teilen, sobald er diese Größe erreicht hat.

Man könnte auch unschwer den Fall behandeln, bei welchem die Absorption von $b$ dessen Konzentration proportional ist, was, wie oben schon bemerkt, natürlicher wäre. Für den Fall einer völligen Kugelsymmetrie würden wir es mit der Gleichung

$$\frac{d^2 k}{d r^2} + \frac{2}{r} \frac{d k}{d r} + \lambda k = 0 \tag{31}$$

zu tun haben. Wir gehen jedoch hier auf diesen Fall nicht ein.

Man wird sich wohl fragen, wie etwa der Teilungsprozeß zustande kommt. Es handelt sich hier wieder, wie in den in § 1 bis 3 von I behandelten Fällen um eine Unstabilität des Tropfens, welche verursacht, daß nach einer zufälligen Deformation des Tropfens die ursprüngliche Kugelgestalt nicht wieder hergestellt wird, sondern daß der Tropfen sich allmählich einschnürt und teilt. Im Falle von stationären Diffusionsprozessen von der oben behandelten Art wird man sich die Sache so vorstellen: Wird der Tropfen von seiner kugelförmigen Gestalt deformiert, so wird die sich praktisch sofort einstellende, der neuen Gestalt des Tropfens entsprechende Konzentrationsverteilung an der Oberfläche eine solche sein, daß die Oberflächenspannung an Stellen großer Krümmung kleiner wird, als an Stellen kleinerer Krümmung. Dies führt zur Einschnürung.

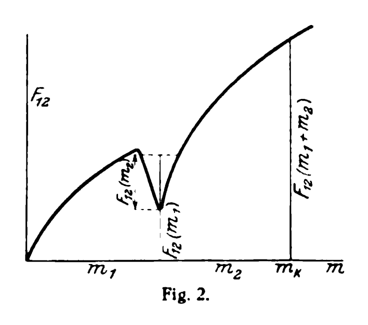


Fig. 2.

Beschränkt man sich auf den Fall, daß die Deformation in einer Streckung der Kugel zu einem Rotationsellipsoid besteht, so wird man diese Erscheinung streng mathematisch wohl behandeln können. Denn die entsprechenden Probleme der stationären Temperaturverteilung in Ellipsoiden sind Gegenstand von Untersuchungen gewesen. Für den Fall beliebiger Deformationen dürfte man auf große Schwierigkeiten stoßen, obwohl es im Prinzip sich wenigstens in vielen Fällen um die Integration einer partiellen Differentialgleichung zweiter Ordnung von elliptischem

Typus handelt, und das Problem also mindestens im Prinzip, durch Integralgleichungen lösbar ist. Auf diese Fragen hoffen wir in der Zukunft zurückzukommen.

§ 3. Tropfen aus mehreren Phasen. Allgemeine Betrachtungen. Die Betrachtungen der vorhergehenden Paragraphen über stationäre Diffusionsprozesse lassen sich auch auf den Fall verallgemeinern, daß der Tropfen selbst aus mehr als einer Phase besteht. Da die Konzentrationen von verschiedenen im Tropfen gelösten Substanzen Funktionen der Tropfengröße sind, so kann es wohl vorkommen, daß bei einer ganz bestimmten Größe die Konzentration einer der Substanzen derartig wird, daß diese sich etwa aus der Lösung in $a$ ausscheidet, und eine selbständige Phase $a'$ bildet. Es wird von der Größe der Oberflächenspannungen $a - a'$: $(\gamma_{aa'})$; $a$ — umgebende Phase: $(\gamma_a)$; $a'$ — umgebende Phase: $(\gamma_{a'})$] abhängen, welche der beiden Phasen, aus denen der Tropfen jetzt besteht, die „äußere" sein wird.

Wie eine elementare Rechnung zeigt, trifft bei inkompressiblen Tropfen der in Fig. 3a gezeigte Fall dann zu, wenn das untere Zeichen der Ungleichung

$$\gamma_{aa'} V'^{2/3} + \gamma_a (V + V')^{2/3} \gtrless \gamma_{aa'} V^{2/3} + \gamma_{a'} (V + V')^{2/3} \qquad (32)$$

gilt, in welcher $V$ und $V'$ die Volumina von $a$ und $a'$ sind. Gilt dagegen das obere Zeichen, so trifft der Fall der Fig. 3b zu.

Die Frage nach der eventuellen Möglichkeit, daß sich beide Phasen $a$ und $a'$ mit der umgebenden Phase in Berührung befinden, soll in einer nächsten Arbeit behandelt werden.

Beschränkt man sich auf den vereinfachten Fall, daß die verschiedenen ausgeschiedenen Phasen in konzentrischen Kugelschalen angeordnet sind, so wird man auch im allgemeinen auf integrierbare Probleme geführt. Solange keine Glieder vorkommen, in welchen die Produkte der Konzentrationen auftreten, haben wir es mit einem System von gewöhnlichen (wegen der angenommenen Kugelsymmetrie) inhomogenen Differentialgleichungen zweiter Ordnung zu tun. Sind die betreffenden Diffusionskoeffizienten, Reaktionsgeschwindigkeiten usw. bekannt, so läßt sich die Konstitution des Tropfens als Funktion seiner Größe angeben (stets unter der Voraussetzung, daß die Diffusionsprozesse

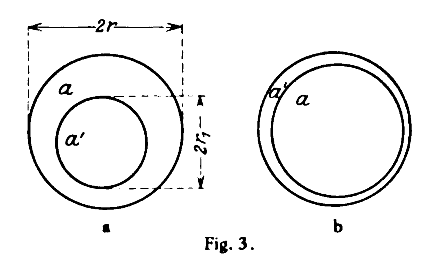


Fig. 3.

sehr schnell vor sich gehen, und daß auch die Ausfällung bzw. Auflösung einer Phase sehr schnell geschieht). Wir behalten es einer nächsten Abhandlung vor, die hier berührten Fragen in Strenge mathematisch zu fassen. Allerdings sind hier wegen der Fülle der verschiedensten möglichen Kombinationen allgemeine Aussagen kaum zu erhalten.

Eine Eigentümlichkeit des aus mehreren Phasen bestehenden Tropfens muß jedoch betont werden. Wir illustrieren sie am Beispiel eines aus zwei Phasen bestehenden Tropfens.

Betrachten wir den jeweiligen stationären Zustand des Tropfens, so sind für die Lösung des Systems von Differentialgleichungen, welche diesen stationären Zustand bestimmen, jetzt Grenzbedingungen nicht nur auf der Oberfläche des Tropfens maßgebend, sondern auch auf der Grenzfläche der beiden Phasen, welche mathematisch als eine Diskontinuitätsfläche erscheint. Der stationäre Zustand hängt also nicht nur von dem jeweiligen äußeren Radius $r$ des Tropfens ab, sondern auch vom Radius $r_1$ (Fig. 3). Nun kann aber allgemein die Geschwindigkeit des Wachstums der beiden Phasen $a$ und $a'$ (welche stets als klein gegen die Diffusionsgeschwindigkeit angenommen wird) ungleich sein. Das Verhältnis $V'/V$ der Volumina der beiden Phasen, oder das Verhältnis $r_1/r$, verändert sich mit der Zeit. Teilt sich daher ein Tropfen bei einer bestimmten Größe in zwei gleiche Teiltropfen, so wird allgemein das Verhältnis $r_1/r$ dieser Teiltropfen nicht dasselbe sein, wie das Verhältnis $r_1/r$ des ursprünglichen Tropfens, als er den Radius $r$ hatte. Geht nun die Ausscheidung von $a$ und $a'$ nach demselben Gesetz weiter, so durchlaufen die beiden Teiltropfen nicht mehr dieselbe Geschichte. Sie werden sich bei einer anderen Größe teilen oder sich vielleicht überhaupt nie teilen. Das Hineinspielen einer neuen unabhängigen Variable $r_1/r$ bewirkt, daß die Teiltropfen nicht unbedingt den Kreislauf des ursprünglichen Tropfens wiederholen. Bei dem einphasigen Tropfen des vorhergehenden Paragraphen, bei welchem der Radius die ganze Konstitution des Tropfens bestimmte, konnte solches nicht passieren. Der Teiltropfen wiederholte stets den Kreislauf des ursprünglichen Tropfens.

Etwas unbestimmt wird bei zweiphasigen Tropfen die Frage nach dem Vorgang der Teilung. Es liegen hier mehrere Möglichkeiten vor.

Die Konzentration des gelösten Stoffes bestimmt sowohl die Oberflächenspannung der äußeren Tropfenphase gegen die Umgebung $\gamma_a$, als auch die Grenzflächenspannung der beiden Phasen $\gamma_{aa'}$ (Fig. 3a). Es kann nun vorkommen, daß bei einer gewissen Größe des Tropfens $\gamma_{aa'}$ negativ wird, wodurch $a'$ sich teilt (vgl. I, § 1). Nach der Teilung aber

wird, wegen der veränderten gesamten Konzentrationsverteilung, $\gamma_{a}$ wieder positiv (I, S. 580), so daß eine weitere Teilung nicht eintritt. Wegen der durch die Teilung $a'$ entstandenen Abweichung von der Kugelsymmetrie, werden jetzt naturgemäß Unregelmäßigkeiten in den Konzentrationen an der Oberfläche des Tropfens auftreten, welche lokale Veränderungen der Oberflächenspannung hervorrufen. Hieraus resultiert aber eine Einschnürung eventuell Teilung von $a$.

Oder aber die innere Phase $a'$ kann sich zuerst auflösen, so daß der Tropfen einphasig wird. Dann erfolgt die Teilung. Bei den Teiltropfen werden die Konzentrationen der gelösten Stoffe andere sein, als beim ursprünglichen Tropfen, und die Phase $a'$ kann wieder ausscheiden. Der Fall wäre besonders dann möglich, wenn es sich nicht um hochmolekulare, sondern um kolloidale Lösungen handelt, welche unter Umständen durch Veränderung der Konzentration von fremden gelösten Stoffen zu einer reversiblen Koagulation bzw. Dispersion gebracht werden können. Es könnte dann wohl, wie unsere Einschränkung verlangt, die Bildung von $a'$ immer mit einer von der Konzentration der gelösten Stoffe unabhängigen Geschwindigkeit vor sich gehen. Nur daß bei bestimmter Konzentration der Fremdstoffe $a'$ in $a$ gelöst ist, bei anderen Konzentrationen dagegen ausfällt.

Endlich muß noch die Möglichkeit betrachtet werden, daß sich nur die Phase $a$ teilt, oder richtiger, daß sich von ihr ein kleinerer nur aus $a$ bestehender Tropfen abschnürt. (Vgl. I, S. 583).

In allen Fällen aber bleibt als Bedingung der Teilbarkeit die Ungleichung (22) mit der dort erwähnten Einschränkung bestehen.

## Zusammenfassung.

1. Es wird die in einer früheren Arbeit aufgestellte Frage nach den Anfangsbedingungen beantwortet, welchen die Konzentrationsverteilung eines im Tropfen gelösten kapillaraktiven Stoffes genügen muß, damit sich der Tropfen, welcher durch Ausscheidung seiner Substanz aus der umgebenden Phase wächst, im Laufe der Zeit in zwei Tropfen teile. Das Problem der Ermittlung dieser Anfangsbedingungen wird auf ein Randwertproblem auf einer sich mit der Zeit in vorgeschriebener Weise deformierenden Fläche zurückgeführt.

2. Es wird der Fall untersucht, daß die Geschwindigkeit der Diffusionsprozesse im Vergleich mit der Wachstumsgeschwindigkeit des Tropfens sehr groß ist, und daß im letzteren auch chemische Umsetzungen vor sich gehen. Es entsteht dann im Tropfen eine der jeweiligen Größe

des Tropfens entsprechende quasistationäre Konzentrationsverteilung. Die Konstitution des Tropfens hängt dann von seiner Größe ab, und insbesondere ist die Oberflächenspannung eine bestimmte Funktion des Tropfenradius. Es wird gezeigt, unter welchen Umständen der Tropfen sich in solchen Fällen teilen kann.

3. Die unter 2. erwähnten Umstände werden an einem Beispiel rechnerisch illustriert.

4. Es werden einige allgemeine Betrachtungen über aus mehreren Phasen bestehende Tropfen angestellt. Als besonders beachtenswert erscheint hier die Folgerung, daß während bei einphasigen Tropfen, welche bis zu einer bestimmten Größe anwachsen, und sich in zwei gleiche Tropfen teilen, die Teiltropfen stets den Kreislauf des Ausgangstropfens wiederholen, dies bei zweiphasigen Tropfen im allgemeinen nicht der Fall sein wird.

East Pittsburgh, Pa. Research Department. Westinghouse Electric and Manufacturing Co., Februar 1918.





# Über die Beugung von de Broglieschen Wellen an Kristallgittern.

Von **E. E. Witmer*** und **L. Rosenfeld,** zur Zeit in Göttingen.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 24. März 1928.)

Es wird folgendes Problem behandelt: Eine de Brogliesche Welle (Lichtwelle oder Elektronenwelle) fällt auf ein Kristallgitter ein. Entweder kann diese Welle einfach gebeugt werden („reine Fälle"), oder sie kann durch photoelektrischen Effekt bzw. „Bremsung" eine Welle anderer Natur erzeugen („gemischte Fälle"), deren Beugung durch das Gitter untersucht wird. Die Behandlung der reinen Fälle besteht in der Ableitung der Duaneschen Gleichungen, und zwar nach zwei Methoden: einer Störungsrechnung und einer gruppentheoretischen Betrachtung. Was die gemischten Fälle betrifft, so sollte die Bremsstrahlung keine beobachtbare Beugung aufweisen; für die Photoelektronen, die von den Leitungselektronen herrühren, werden durch die beiden oben angeführten Methoden unter gewissen Annahmen eigentümliche Beugungserscheinungen abgeleitet und diskutiert. Den Verfassern scheint eine experimentelle Prüfung sehr erwünscht.

§ 1. Die Problemstellung**. Kürzlich haben Davisson und Germer*** die de Brogliesche Auffassung von der Wellennatur der Elektronen auf glänzende Weise bestätigt, indem sie zeigten, daß ein Elektronenbündel durch ein Kristallgitter wie eine Röntgenlichtwelle gebeugt wird. Wenn aber eine Elektronen- bzw. Lichtwelle auf einen Kristall fällt, so kann sie unter Umständen, durch Wechselwirkung mit den Kristallatomen („Bremsung" bzw. lichtelektrischen Effekt), in eine Welle anderer Art umgewandelt werden, d. h. als Licht- bzw. Elektronenwelle aus dem Kristall auslaufen. Es entsteht nun die Frage, ob diese umgewandelten Wellen, ebenso wie die direkt gestreuten, Beugungserscheinungen aufweisen können. Es sind also vier Fälle zu unterscheiden, welche sich übersichtlich in folgender Tabelle zusammenfassen lassen:

| Eintretende Welle | Auslaufende Welle | Erscheinung |
|---|---|---|
| Lichtwelle | Lichtwelle | Röntgenstrahlenbeugung (v. Laue) |
| Elektronenwelle | Elektronenwelle | Elektronenbeugung (Davisson u. Germer) |
| Lichtwelle | Elektronenwelle | Beugung der Photoelektronen (?) |
| Elektronenwelle | Lichtwelle | Beugung der Bremsstrahlung (?) |

* Fellow of the National Research Council (U. S. A.) and the International Education Board.

** Die hier behandelte Frage wurde zuerst von E. E. Witmer aufgeworfen. Eine vorläufige Mitteilung erschien in den Naturwissenschaften **16**, 149, 1928. Die Resultate wurden auch bei der Gauvereinstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in Göttingen am 4. Februar 1928 vorgetragen.

*** C. Davisson und L. H. Germer, Phys. Rev. **30**, 705, 1927.



Damit eine Beugung überhaupt möglich ist, darf der Umwandlungsprozeß die Kohärenz der Wellen nicht stören. Dies kann aber für den Bremsungsprozeß kaum der Fall sein, wenn man die Kramerssche quantentheoretische Auffassung zugrunde legt: jede emittierte Frequenz kann nämlich durch Quantensprünge zwischen verschiedenen Paaren von Energieniveaus („Hyperbelbahnen") erzeugt werden. Nur die Grenzfrequenz dürfte einem einzigen eindeutig bestimmten Quantensprung entsprechen; da aber nicht streng monochromatische Frequenzen, sondern bloß Frequenzbereiche der Beobachtung zugänglich sind, so scheint es ausgeschlossen, daß man etwa vorhandene Beugung unter diesen Umständen beobachten könnte. Der Fall des lichtelektrischen Effektes ist nicht so leicht zu beurteilen: es wurde z. B. mehrmals von verschiedenen Autoren die Hypothese aufgestellt, daß gleichartige (d. h. durch dieselben Quantenzahlen definierte) Elektronen in den verschiedenen Atomen eines Kristalls gleichphasig sind, d. h. synchron schwingen. Aber selbst wenn man diese allerdings sehr fragliche Vorstellung ablehnt, gibt es doch einen Fall, wo die durch das Licht auszuschleudernden Elektronen durch eine einzige kohärente Welle im Kristall dargestellt werden können: bekanntlich werden in Metallen die Photoelektronen der größten Geschwindigkeiten von den Leitungselektronen geliefert, und diese letzteren kann man nach Sommerfeld* auffassen als ein Fermisches Elektronengas, also als eine Menge von de Brogliewellen, welche nicht an die einzelnen Kerne, sondern an das ganze Kerngitter gebunden sind. Dieses Modell wollen wir im folgenden in bezug auf die am Anfang gestellte Frage untersuchen.

Unsere Aufgabe zerfällt somit in zwei Teile. Wir wollen zunächst die schon bekannten Fälle der Röntgenstrahlen- und Elektronenbeugung („reine Fälle") behandeln. Die Grundlage der Diskussion ist der Energie- und Impulssatz, wobei letzterer durch die Gleichungen der Duaneschen Theorie** ausgedrückt wird. Wir geben zwei verschiedene Ableitungen dieser Gleichungen: die eine beruht auf einer einfachen Störungsrechnung, die andere folgt aus sehr anschaulichen gruppentheoretischen Überlegungen. Im zweiten Teile wenden wir wieder diese beiden Methoden auf das eben beschriebene Modell des Photoeffektes an.

## I. Teil. Die „reinen Fälle".

§ 2. Der Davisson-Germersche Versuch. Betrachten wir ein beliebiges Gitter mit den Gitterabständen $\mathfrak{d}_1, \mathfrak{d}_2, \mathfrak{d}_3$; es sei $\Delta = (\mathfrak{d}_1 [\mathfrak{d}_2 \mathfrak{d}_3])$

* A. Sommerfeld, ZS. f. Phys. 47, 1, 1928.

** W. Duane, Proc. Nat. Acad. Amer. 9, 158, 1923.

das Volumen der Zelle. Wenn $l_1$, $l_2$, $l_3$ drei ganze Zahlen sind, so führen wir den Vektor $\mathfrak{g}_{l_1 l_2 l_3}$ oder kurz

$$\mathfrak{g}_l = \frac{h}{\varDelta}\{l_1[\mathfrak{d}_2\mathfrak{d}_3] + l_2[\mathfrak{d}_3\mathfrak{d}_1] + l_3[\mathfrak{d}_1\mathfrak{d}_2]\}$$

ein; wir nennen ihn den „Gittervektor von der Ordnung $(l_1, l_2, l_3)$"; $h$ ist dabei die Plancksche Konstante. Das Gitterpotential $U$ läßt sich in eine Fourierreihe entwickeln:

$$U = S_l' u_l e^{\frac{2\pi i}{h}(\mathfrak{g}_l \cdot \mathfrak{r})}; \tag{1}$$

in dieser Formel ist $\mathfrak{r}$ der Abstand des Aufpunktes vom Koordinatenursprung; $S_l$ ist das bekannte Zellensummenzeichen *, und der Strich soll bedeuten, daß die Kombination $l_1 = l_2 = l_3 = 0$ ausgeschlossen ist.

Es komme nun eine ebene Elektronenwelle

$$\psi(\mathfrak{p}) = e^{\frac{2\pi i}{h}[(\mathfrak{p} \cdot \mathfrak{r}) - Et]} \tag{2}$$

in den Kristall hinein; sie stellt ein (unendlich ausgedehntes) Bündel von Elektronen mit dem gleichen Impuls $\mathfrak{p}$ und der gleichen kinetischen Energie $E$ dar.

Diese Welle denken wir uns durch das Gitterpotential $U$ „gestört"; sie wird also aufgefaßt als eine Lösung der „ungestörten" Schrödingerschen Gleichung, und zwar als die Eigenlösung

$$\varphi(\mathfrak{p}) = e^{\frac{2\pi i}{h}(\mathfrak{p} \cdot \mathfrak{r})}, \tag{3}$$

die zum Eigenwert $E$ gehört. Es handelt sich darum, die Ausbeute in einer bestimmten, durch den Impuls $\mathfrak{p}'$ definierten Richtung festzustellen. Dafür ist nach der Born-Diracschen Stoßtheorie das Integral

$$\int U \varphi(\mathfrak{p})\, \varphi^*(\mathfrak{p}')\, dv \tag{4}$$

maßgebend **, wobei $\varphi^*$ die konjugiert komplexe Funktion von $\varphi$ bezeichnet und das Zeichen $\int \ldots dv$ die Mittelwertbildung

$$\lim_{a, b, c \to \infty} \frac{1}{2a} \cdot \frac{1}{2b} \cdot \frac{1}{2c} \int_{-a}^{+a} dx \int_{-b}^{+b} dy \int_{-c}^{+c} \ldots dz$$

bedeutet. Das Integral (4) ist also, wegen (1) und (3),

$$S_l' u_l \int e^{\frac{2\pi i}{h}((\mathfrak{g}_l + \mathfrak{p} - \mathfrak{p}') \cdot \mathfrak{r})}\, dv,$$

---

* Vgl. M. Born, Atomtheorie des festen Zustandes, 1923 (Encykl. d. math. Wiss. 5, 25, 533).

** Vgl. auch F. Zwicky, Proc. Nat. Acad. Amer. **13**, 518, 1927; C. Eckart, ebenda S. 460. Dort ist der Fall eines endlichen (ebenen) Gitters behandelt; die einfache Überlegung des Textes gibt das Wesentliche der Erscheinung.

wenn man annimmt, daß die Fourierreihe (1) überall konvergiert. Dies ist aber nur dann von Null verschieden, wenn

$$\mathfrak{g}_l + \mathfrak{p} - \mathfrak{p}' = 0; \tag{5}$$

und diese Bedingungen sind eben die Duaneschen Gleichungen in ihrer allgemeinsten Gestalt.

§ 3. Gruppentheoretische Ableitung der Duaneschen Gleichungen. Wir wollen jetzt das Problem der Beugung einer Licht- oder Elektronenwelle von einem ganz anderen Gesichtspunkt in Angriff nehmen. Betrachten wir unser Gitter mit den als eben und stationäre gedachten einfallenden und auslaufenden Wellen; die auf diese Wellen bezüglichen Größen wollen wir mit dem Index $e$ bzw. $a$ versehen. Fassen wir nun das System Gitter + einfallende Welle ins Auge, so ist es klar, daß jede Transformation, die dieses System invariant läßt, auch die auslaufende Welle invariant lassen muß. Die Raumtransformationen, die das Gitter invariant lassen, sind die Translationen $\mathfrak{d}_1$, $\mathfrak{d}_2$, $\mathfrak{d}_3$ (und ganze Vielfache von ihnen); bei diesen Translationen bleibt auch die Amplitude der einfallenden Welle erhalten. Um nun auch die Phase zu erhalten, muß man der räumlichen Translation $\mathfrak{d}_i$ eine zeitliche Phasenverschiebung, und zwar um $\frac{(\mathfrak{d}_i \cdot \mathfrak{u}_e)}{u_e}$ beifügen; dabei ist $\mathfrak{u}$ der Einheitsvektor in der Wellenrichtung, $u = \frac{E}{|\mathfrak{p}|}$ die Phasengeschwindigkeit*.

Wir haben auszudrücken, daß bei dieser raumzeitlichen Transformation die Phase der auslaufenden Welle

$$e^{\frac{2\pi i}{h}[(\mathfrak{p}_a \cdot \mathfrak{r}) - E_a t]}$$

sich um ein ganzes Vielfaches von $2\pi$ ändert:

$$(\mathfrak{p}_a \cdot \mathfrak{d}_i) - E_a \cdot \frac{(\mathfrak{u}_e \cdot \mathfrak{d}_i)}{u_e} = l_i h.$$

($i = 1, 2, 3$; $l_i$ ganze Zahlen.)

Es ist aber allgemein (Energiesatz)

$$E_a = E_e, \tag{6}$$

und folglich

$$\frac{E_a \mathfrak{u}_e}{u_e} = \mathfrak{p}_e;$$

* $E$ bedeutet hier die (relativistische) Gesamtenergie. Der Ausdruck für $u$ gilt auch für eine Lichtwelle.

die obigen Gleichungen lauten also

$$((\mathfrak{p}_a - \mathfrak{p}_e) \cdot \mathfrak{d}_i) = l_i h. \tag{7}$$

Für einen beliebigen Vektor $\mathfrak{x}$ gilt, wie leicht einzusehen

$$(\mathfrak{x} \cdot \mathfrak{d}_1)[\mathfrak{d}_2 \mathfrak{d}_3] + (\mathfrak{x} \cdot \mathfrak{d}_2)[\mathfrak{d}_3 \mathfrak{d}_1] + (\mathfrak{x} \cdot \mathfrak{d}_3)[\mathfrak{d}_1 \mathfrak{d}_2] = \mathfrak{x}\,\Delta;$$

folglich leitet man aus (7) mit Rücksicht auf die Definition des Gittervektors $\mathfrak{g}_l$ die gesuchten Duaneschen Gleichungen

$$\mathfrak{p}_a - \mathfrak{p}_e = \mathfrak{g}_e \tag{8}$$

ab. Umgekehrt folgen auch aus (8) die Gleichungen (7). Die Duaneschen Gleichungen bilden also den genauen mathematischen Ausdruck für die Phasenerhaltung der Welle. Auf die Diskussion der Gleichungen (8), welche die bekannten Beugungserscheinungen liefern, brauchen wir nicht einzugehen.

## II. Teil. Der Photoeffekt.

§ 4. **Impulsaustausch beim Photoeffekt.** Nun wenden wir uns zum lichtelektrischen Effekt, den wir zunächst durch die gewöhnliche Methode der Wellenmechanik behandeln wollen. Wir wollen nämlich als Anfangszustand die Elektronen im Metall, als Endzustand die ausgeschleuderten Photoelektronen betrachten und den Übergang vom ersten zum zweiten Zustand als durch die Lichtwellenstörung verursacht auffassen.

Nach dem oben Gesagten lassen sich die Leitungselektronen darstellen durch Eigenlösungen der Schrödingerschen Gleichung, in welcher die potentielle Energie durch das Potential des „Rumpf“-Gitters bestimmt ist. Unter „Rumpf“ verstehen wir das Atom ohne seine Valenzelektronen (Leitungselektronen). Diese potentielle Energie entwickeln wir als Fourierreihe

$$V = S_l v_l e^{\frac{2\pi i}{h}(\mathfrak{g}_l \cdot \mathfrak{r})}. \tag{9}$$

Wie in § 2, beschränken wir uns auf den Fall eines unendlichen Gitters, also auf den räumlichen Photoeffekt; auf die Rolle des Oberflächeneffektes kommen wir später zurück. Das konstante Glied $v_0$ des Potentials ist aber nur für ein endliches Gitter bestimmt; es stellt dann die „äußere Austrittsarbeit“ von Sommerfeld* dar. Deshalb wollen wir $v_0$ in den folgenden Rechnungen explizite auftreten lassen, um somit, allerdings ganz roh und schematisch, auch diesen Oberflächenenergieanteil berücksichtigen zu können.

* A. Sommerfeld, ZS. f. Phys. 47, 28, 1928.

Nun können wir für die Lösung der Schrödingerschen Gleichung

$$\Delta \varphi + \frac{8 \pi^2 m}{h^2} (E - V) \varphi = 0 \tag{10}$$

eine ungedämpfte quasiperiodische Schwingung der Gestalt

$$\varphi_0 = S_l c_l e^{\frac{2 \pi i}{h} ((\mathfrak{g}_l + \mathfrak{q}) \cdot \mathfrak{r})} \tag{11}$$

hinschreiben, wobei der Vektor $\mathfrak{q}$ zunächst ganz beliebig ist. Durch Einsetzen von (9) und (11) in (10) gewinnt man die Formeln

$$c_l \left(E - v_0 - \frac{|\mathfrak{g}_l + \mathfrak{q}|^2}{2 m}\right) = S'_j v_j c_{l-j}, \tag{12}$$

die erlauben, erstens die Eigenwerte $E$ als Funktionen von $\mathfrak{q}$, zweitens die Verhältnisse der $c_l$ zueinander zu bestimmen.

Die physikalische Bedeutung des Vektors $\mathfrak{q}$ wird ersichtlich, wenn wir, in „nullter“ Näherung, von dem Einfluß des Gitters absehen; dann darf man aus (12) schließen

$$c_0 \left(E - v_0 - \frac{\mathfrak{q}^2}{2 m}\right) = 0, \quad c_0 \neq 0,$$

und folglich ist in dieser Näherung der Eigenwert

$$E = v_0 + \frac{\mathfrak{q}^2}{2 m}, \tag{13}$$

$\mathfrak{q}$ ist also der Impuls der betrachteten Leitungselektronen (konsequenterweise sollten wir nämlich für unser unendliches Gitter $v_0 = 0$ setzen, um den gewöhnlichen Energieausdruck zu bekommen). Das Eigenwertspektrum ist also kontinuierlich, hat aber nach der Fermischen Gastheorie praktisch eine obere Grenze, welche dem Wert*

$$|\mathfrak{q}_m| = \left(\frac{3}{8 \pi}\right)^{1/3} \frac{h}{\Delta^{1/3}} n^{1/3}$$

von $|\mathfrak{q}|$ entspricht, wobei $n$ die Anzahl der Valenzelektronen pro Atom ist; es ist somit im allgemeinen $|\mathfrak{q}_m| < |\mathfrak{g}_l|$ für alle Ordnungen $(l_1, l_2, l_3)$.

Die Lichtwelle charakterisieren wir durch das Vektorpotential

$$\mathfrak{A} = \mathfrak{A}_0 e^{\frac{2 \pi i}{h} [(\mathfrak{p}_L \cdot \mathfrak{r}) - E_L t]},$$

* A. Sommerfeld, ZS. f. Phys. 47, 17 u. 32, 1928.



wobei $E_L$ ihre Energie ($= h\nu_L$, $\nu_L$ Frequenz) und $\mathfrak{p}_L$ ihr Impuls $\left(= \frac{h\nu_L}{c}\right.$ u. $\mathfrak{u}$ Einheitsvektor der Strahlenrichtung$\left.\right)$ ist; wir lassen sie als Störung einwirken, so daß die gestörte Schrödingersche Gleichung*:

$$\Box\,\psi - \frac{4\pi i}{h}\left(\frac{V}{c^2}\frac{\partial\psi}{\partial t} + \frac{e}{c}(\mathfrak{A}\,.\,\mathrm{grad}\,\varphi_0)\,e^{-\frac{2\pi i}{h}(mc^2+E)t}\right) + \frac{4\pi^2}{h^2}\left(\frac{V^2}{c^2} - \frac{e^2\mathfrak{A}^2}{c^2} - m^2c^2\right)\psi = 0$$

wird; für die Zeitabhängigkeit der (stationären) Lösungen ergibt sich zunächst der Faktor $e^{-\frac{2\pi i}{h}(mc^2+E')t}$, mit

$$E' = E + h\nu_L \tag{14}$$

und daher unter Vernachlässigung der Relativität die zeitfreie Gleichung

$$\Delta\varphi + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E' - V)\varphi = \frac{4\pi i}{h}\frac{e}{c}(\mathfrak{A}_1\cdot\mathrm{grad}\,\varphi_0),$$

wo

$$\mathfrak{A}_1 = \mathfrak{A}_0\,e^{\frac{2\pi i}{h}(\mathfrak{p}_L\,\cdot\,\mathfrak{r})}.$$

Uns interessieren die ausgeschleuderten Elektronen in einer bestimmten, durch ihren Impuls $\mathfrak{p}_E$ definierten Richtung; die Gleichung, der ihre Wellenfunktion genügt, erhält man, indem man nicht nur die Lichtstörung, sondern auch die Gitterstörung vernachlässigt; die Eigenfunktion ist also eine fortschreitende ebene Welle

$$\varphi(\mathfrak{p}_E) = e^{\frac{2\pi i}{h}(\mathfrak{p}_E\,\cdot\,\mathfrak{r})}, \tag{15}$$

die zum Eigenwert $E'$ gehört. Somit erkennt man in (14) die Einsteinsche Energiegleichung.

Die Wahrscheinlichkeit des Überganges vom Anfangszustand (11) zum Zustand (15) infolge der Lichtstörung ist im wesentlichen bestimmt durch das Integral

$$\int (\mathfrak{A}_1\,\mathrm{grad}\,\varphi_0)\,\varphi^*(\mathfrak{p}_E)\,dv,$$

wobei das Zeichen $\int\ldots dv$ immer als Mittelwertbildung zu verstehen ist. Dieses Integral lautet

$$\frac{2\pi i}{h}\,S_l\,(\mathfrak{A}_0\cdot[\mathfrak{g}_l + \mathfrak{q}])\,c_l\int e^{\frac{2\pi i}{h}([\mathfrak{g}_l + \mathfrak{q} + \mathfrak{p}_L - \mathfrak{p}_E]\,\cdot\,\mathfrak{r})}\,dv$$

* Vgl. G. Beck, ZS. f. Phys. 41, 443, 1927.

und kann nur dann von Null verschieden sein, wenn die modifizierten Duaneschen Bedingungen

$$\mathfrak{p}_E - \mathfrak{p}_L = \mathfrak{g}_l + \mathfrak{q} \tag{16}$$

erfüllt sind. Dann ist das Integral

$$\frac{2\pi i}{h}(\mathfrak{A}_0 \cdot \mathfrak{p}_E)\, c_l$$

im Einklang mit dem „$\cos^2 \vartheta$-Gesetz" von Auger.

§ 5. **Beugung der Photoelektronen.** Wir haben nun das System der Gleichungen (14), (16) zu diskutieren. Der Übersichtlichkeit halber machen wir von dem Näherungswert (13) Gebrauch und bekommen folglich das System

$$\left.\begin{aligned} E' &= h\nu_L + v_0 + \frac{\mathfrak{q}^2}{2m}, \\ \mathfrak{p}_E - \mathfrak{p}_L &= \mathfrak{g}_l + \mathfrak{q} \end{aligned}\right\} \tag{17}$$

Den Lichtvektor $\mathfrak{p}_L$ geben wir uns vor und untersuchen die Richtungsverteilung der Photoelektronen von einer gegebenen Geschwindigkeit, etwa (um sicher zu sein, es mit Leitungselektronen zu tun zu haben) von der maximalen Geschwindigkeit. Dadurch werden uns nach der Energiegleichung die Beträge der Impulse $\mathfrak{p}_E$ und $\mathfrak{q}$ bekannt, und es wird im allgemeinen unmöglich sein, die Impulsgleichung zu befriedigen. Diese letzte Gleichung liefert also für die Lichtfrequenz eine Bedingung, die wir zunächst aufstellen müssen.

Wir wollen relativistisch rechnen, aber $\frac{\mathfrak{q}^2}{m^2 c^2}$ und $\frac{v_0}{m c^2}$ konsequent vernachlässigen (was sicher erlaubt ist). Dann ergibt die Energiegleichung auf wohlbekannte Weise

$$\mathfrak{p}_E^2 - \mathfrak{q}^2 - \mathfrak{p}_L^2 = 2\,|\mathfrak{p}_L|\,mc + 2\,m v_0. \tag{18}$$

Die Impulsgleichung liefert andererseits

$$\mathfrak{p}_E^2 - \mathfrak{q}^2 - \mathfrak{p}_L^2 = \mathfrak{g}_l^2 + 2\,(\mathfrak{p}_L \cdot [\mathfrak{g}_l + \mathfrak{q}]); \tag{19}$$

aus dem Vergleich von (18) und (19) bekommt man

$$h\nu_L\left(1 - \frac{|\mathfrak{g}_l + \mathfrak{q}|\cos\theta}{mc}\right) = \frac{\mathfrak{g}_l^2}{2m} - v_0, \tag{20}$$

wobei $\theta$ der Winkel $(\mathfrak{p}_L, \mathfrak{p}_E - \mathfrak{p}_L)$ ist*. Die Formel (20) ist die gesuchte Frequenzbedingung bzw. die Verträglichkeitsbedingung der Gleichungen (17).

---

* Wenn wir beachten, daß diese Formel für ein unendliches Gitter ($v_0 = 0$) abgeleitet ist, sehen wir sofort, daß der Fall $\mathfrak{g}_l = 0$ ausgeschlossen werden soll. Dies entspricht der Tatsache, daß freie Elektronen nicht photoelektrisch ausgeschleudert werden können.



Nehmen wir an, sie sei erfüllt, und zwar für eine bestimmte Ordnung $(l_1, l_2, l_3)$ des Gittervektors $\mathfrak{g}_l$. Dann besagt die Impulsgleichung (17), daß der Zusatzimpuls $\mathfrak{p}_E - \mathfrak{q}$ der ausgelösten Elektronen sich aus zwei Komponenten zusammensetzt: erstens übernimmt das Elektron den ganzen Impuls $\mathfrak{p}_L$ des Lichtquants (dies ist für die „Asymmetrie" der Richtungsverteilung verantwortlich)*; zweitens kommt der Anteil $\mathfrak{g}_l$ hinzu. Daher (vgl. die Figur) ist der Impuls $\mathfrak{p}_E$, da $|\mathfrak{p}_E|$ vorgegeben und $|\mathfrak{q}|$ durch die Energiegleichung bestimmt ist, eine Erzeugende eines Kegels, deren Achse die ausgezeichnete Richtung $\mathfrak{g}_l + \mathfrak{p}_L$ hat; die Öffnung dieses Kegels kann für kleine Ordnungen sehr groß sein, bleibt aber wegen $|\mathfrak{q}_m| < |\mathfrak{g}_l|$ immer kleiner als $2\pi$.

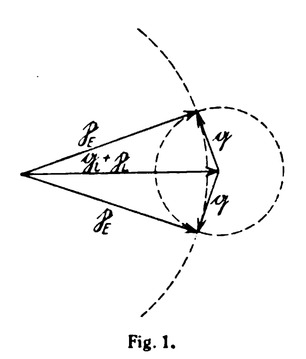


Fig. 1.

Diese eigentümliche Beugung tritt nur für solche Frequenzen auf, welche die Bedingung (20) erfüllen. Für alle anderen Frequenzen gibt die vorliegende Theorie überhaupt keinen Photoeffekt. Die kleinste Frequenz aber, die der Formel (20) genügt,

$$h\nu_L^0 = \sim - v_0 + \frac{|\mathfrak{g}_l^0|^2}{2m}$$

($\mathfrak{g}_l^0$, kleinster Gittervektor), ist erheblich größer als die durch die Energiegleichung allein definierte „rote Grenze"

$$h\nu_L^1 = - v_0 - \frac{|\mathfrak{q}_m|^2}{2m};$$

die Abweichung $h\nu_L^0 - h\nu_L^1 = \sim \frac{1}{2m}\{|\mathfrak{g}_l^0|^2 + |\mathfrak{q}_m|^2\}$ läßt sich leicht für ein reguläres Gitter ($|\mathfrak{d}_1| = |\mathfrak{d}_2| = |\mathfrak{d}_3| = d$); und $n = 1$ zu $\frac{5}{8m}\frac{h^2}{d^2}$, also für $d = 3$ Å zu ungefähr 21 Volt abschätzen. Für $h\nu_L^1 = \sim 4$ Volt, bekommen wir $h\nu_L^0 = 25$ Volt, d. h. eine Grenzwellenlänge von 500 Å. Die Theorie ist also unfähig, das Auftreten des Photoeffektes im Ultravioletten (und sogar im Sichtbaren und Ultrarot für Kalium) zu erklären. Entweder ist die hier zugrunde gelegte Vorstellung unzulässig, womit alle vorigen Schlüsse dieses Paragraphen hinfällig werden, oder der Mechanismus des Effektes ist für die großen Wellen-

* Vgl. F. Perrin et P. Auger, Journ. de phys. 8, 93, 1927; G. Wentzel, ZS. f. Phys. 41, 828, 1927.

längen von dem hier besprochenen verschieden. Es ist uns nicht gelungen, ein entscheidendes Argument für oder gegen eine dieser Möglichkeiten zu finden; wir möchten nur noch eine Bemerkung mitteilen, nach der die zweite Möglichkeit nicht als ausgeschlossen erscheint, und infolgedessen den Wunsch aussprechen, daß die Frage experimentell aufgeklärt werde.

Unsere Überlegungen beziehen sich, wie schon bemerkt, auf einen räumlichen Effekt. Für lange Wellen aber ist der Effekt hauptsächlich auf die Oberfläche beschränkt, so daß die Theorie für diesen Fall die wirklichen Verhältnisse nicht mehr hinreichend genau wiedergeben kann. In der Nähe der Oberfläche ist die Elektronenschwingung rasch gedämpft, so daß die Berechnung des Matrixelements für die Lichtstörung keine Impulsbedingungen (16) mehr liefern kann: der Impulserhaltungssatz ist automatisch erfüllt, wie in dem von Beck und Wentzel (l. c.) durchgerechneten Falle der Auslösung von stark gebundenen Elektronen. Folglich ist dann keine Frequenzbedingung und keine Beugung mehr zu erwarten. Dieser Oberflächeneffekt ist immer da; die oben beschriebene Beugung würde für die geeigneten Frequenzen als Überlagerungseffekt auftreten.

Ferner ist noch infolge der Streuung der tiefer ausgelösten Elektronen eine weitere Verwischung der Beugungsmaxima zu erwarten, etwa wie sie tatsächlich von Davisson und Germer beobachtet wurde.

Im Falle eines regulären Gitters, kann $|\mathfrak{g}_l| = \frac{h}{d}\sqrt{l_1^2 + l_2^2 + l_3^2}$ die Werte $|\mathfrak{g}_l^0| = \frac{h}{d}, \sqrt{2}\frac{h}{d}, \sqrt{3}\frac{h}{d}, \sqrt{4}\frac{h}{d}, \sqrt{5}\frac{h}{d}, \sqrt{6}\frac{h}{d}, \sqrt{8}\frac{h}{d}, \ldots$ annehmen. Für die kleinen Ordnungen ($|\mathfrak{g}_l| \ll mc$) reduziert sich die Formel (20) zu

$$h\nu_L = \frac{\mathfrak{g}_l^2}{2m} - v_0,$$

für die großen Ordnungen zu

$$h\nu_L = \frac{c}{2}\,\frac{\mathfrak{g}_l^2}{mc - |\mathfrak{g}_l|\cos\theta}.$$

Die ausgezeichneten Frequenzen sind also ziemlich scharf bestimmt und hängen von der Einfallsrichtung für die kleinen Ordnungen nicht merklich ab, wohl aber für die großen Ordnungen.

§ 6. **Gruppentheoretische Ableitung der Impulsgleichungen.** Zum Schluß wollen wir noch zeigen, wie die Überlegungen von § 3 im Falle des Photoeffekts zu übertragen sind. Als eintretende Welle ist natürlich die Lichtwelle zu betrachten und das System Gitter + Lichtwelle hat man derselben raumzeitlichen Trans-



formation wie dort zu unterwerfen. Aber man darf nicht die Phasenerhaltung der austretenden Elektronenwelle bei dieser Transformation fordern, schon deshalb, weil diese Welle nicht dieselbe Frequenz wie die Lichtwelle hat. Schrödinger* hat aber bezüglich des Comptoneffekts auf diejenige Welle hingewiesen, die bei solchen Phasenbetrachtungen eine Rolle spielt; es ist nämlich die „Dichtewelle", deren Ausbreitungsvektor die Differenz der Ausbreitungsvektoren der beiden in Betracht kommenden Elektronenwellen ist. Als erste Welle gilt die Schwingung der Leitungselektronen, mit dem Ausbreitungsvektor (in nullter Näherung) $\{\mathfrak{q}, E + mc^2\}$, wobei $E$ den Wert (13) hat; die zweite Welle stellt die ausgeschleuderten Elektronen dar, ihr Ausbreitungsvektor ist $\{\mathfrak{p}_E, E' + mc^2\}$, wobei $E'$ durch (14) gegeben ist. Der Ausbreitungsvektor der Dichtewelle ist folglich $\{\mathfrak{p}_E - \mathfrak{q}, h\nu_L\}$. Die Forderung der Phaseninvarianz dieser Dichtewelle liefert ohne weiteres die Impulsgleichungen (16).

Herrn Professor Born sind wir für manche Diskussionen und wertvolle Ratschläge zu großem Dank verpflichtet.

Göttingen, Institut für theoretische Physik, 15. März 1928.

* E. Schrödinger, Ann. d. Phys. 82, 257, 1927.

# Zur Lichtabsorption von Silberbromid- und Silberchloridschichten.

Von **J. Eggert** und **Richard Schmidt.**

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 15. Februar 1928.)

Die Absorptionsspektren von dünnen Schichten aus mikrokristallinem Silberbromid und Silberchlorid werden nach einer photographischen Methode untersucht, die mit sehr geringen Lichtmengen arbeitet.

In einer kürzlich erschienenen Arbeit beschäftigte sich Smakula* mit der Lichtabsorption des kristallisierten Silberbromids und gibt für die Grenze der Absorption im Gebiet langer Wellen den Wert $\lambda = 260\ \mathrm{m}\mu$ an. Diese Absorptionsgrenze wurde nicht unmittelbar experimentell bestimmt, sie ergibt sich vielmehr durch rechnerische Extrapolation aus den Absorptionsverhältnissen, die bei Mischkristallen aus Silberbromid und Natriumbromid, bzw. Kaliumbromid herrschen. Die Mischkristalle enthielten maximal 0,3 % Ag.

Der Befund von Smakula steht im Widerspruch zu den Messungen von Eggert und Noddack**, die durch Untersuchung der Lichtabsorption glasig erstarrter Silberbromidschmelzen, sowie durch Schlüsse aus dem photographischen Verhalten von Silberbromidschichten zu dem Ergebnis kommen, daß die Absorptionsgrenze bei $\lambda = 460\ \mathrm{m}\mu$ liegt. Smakula erklärt die Abweichung seines Rechenergebnisses von dem experimentellen Befund der genannten Autoren mit dem Umstand, daß sich seine Angaben auf kristallisiertes Silberbromid beziehen, während die Messungen von Eggert und Noddack an glasig erstarrten Schmelzen ausgeführt wurden. Auf die intensive Gelbfärbung, die bekanntlich dem Silberbromid eigentümlich ist und die die Absorption blauen Lichtes zur Voraussetzung hat, geht Smakula nicht ein.

Wegen der Wichtigkeit, die die Kenntnis der Lichtabsorption von Silberbromid für die Aufklärung des photographischen Prozesses besitzt, untersuchten wir in Ergänzung zu dem früher Mitgeteilten die Absorptionsverhältnisse des Silberbromids nach einer in zweifacher Hinsicht abgeänderten Methode. Statt der Schmelze diente als Untersuchungsmaterial ein im Dunkeln hergestelltes Silberbromidpräparat in mikrokristalliner Form. Die Anordnung des Silberbromidpräparates im Strahlen-

* ZS. f. Phys. **45**, 1, 1927.
** Ebenda **20**, 299, 1923.

gang des Spektrophotographen gestattete es, die Aufnahme des Absorptionsspektrums mit einem Minimum an Licht auszuführen. Diese Maßnahme wurde getroffen, um eine mögliche Beeinflussung der Absorptionsverhältnisse des Silberbromids durch die Belichtung zu vermeiden.

Herstellung des Silberbromidpräparates: Durch Eingießen einer 0,05 n $AgNO_3$-Lösung in die äquivalente Menge 0,05 n KBr-Lösung in dünnem Strahl und Absitzenlassen des entstandenen Niederschlages auf vorher auf den Boden des Gefäßes gelegte Glasplatten erhält man völlig gleichmäßige, schwach durchscheinende Silberbromidschichten, die trotz der Abwesenheit von Bindemittel sehr fest am Glas haften. Je nach der Höhe der Flüssigkeitssäule läßt sich die Schichtdicke der Sedimentplatten wählen. Die Platten werden im lufttrockenen Zustand verwendet. Bei der mikroskopischen Untersuchung des Präparates waren zwar wegen der Kleinheit der Objekte keine wohlausgebildeten Kristalle zu erkennen, hingegen ist auf Grund von Debye-Scherrerdiagrammen die Kristallstruktur des Silberbromidniederschlages einwandfrei erwiesen. Es sei hier erwähnt, daß auch die glasig erstarrte Silberbromidschmelze nach einigem Lagern andeutungsweise Silberstruktur besitzt.

Versuchsanordnung: Das Spektrum einer Nitralampe wurde im Gitterspektrographen auf der panchromatischen Agfa-Platte aufgenommen. Zur Ermittlung des Absorptionsspektrums der sedimentierten Silberbromidschicht legten wir in die Kassette des Spektrophotographen die Sedimentplatte Schicht an Schicht mit der panchromatischen Platte so, daß das vom Spalt kommende, spektral zerlegte Licht unmittelbar vor dem Auftreffen auf die panchromatische Schicht die sedimentierte Silberbromidschicht passieren mußte. Wie gering die Lichtmengen waren, die bei dieser Anordnung auf die Sedimentschicht auftrafen, geht daraus hervor, daß für eine Aufnahme des Absorptionsspektrums die Belichtungszeit etwa 20 Sekunden betrug; unter gleichen Belichtungsbedingungen erfordert eine Abbildung des Spektrums durch direkte Schwärzung der Sedimentplatte dagegen etwa 24 Stunden Belichtungszeit.

Versuchsergebnis: In Fig. 1 bedeutet a das Linienspektrum der Quecksilberdampflampe, b das ungefilterte Spektrum einer Nitralampe, aufgenommen auf panchromatischer Platte, c das durch die sedimentierte Silberbromidschicht gefilterte Spektrum der Nitralampe. Die langwellige Absorptionsgrenze des mikrokristallinen Silberbromids liegt demnach etwa bei $\lambda = 480\,m\mu$.

Läßt man eine reine Silberbromidschicht im Licht anlaufen, so kennzeichnet sich der Beginn des Anlaufens durch eine grünstichige Färbung

der Schicht. Die geschilderte Versuchsanordnung war geeignet, die Frage zu entscheiden, ob diese Farbänderung auf einer Änderung der Absorptionsverhältnisse oder auf einer optischen Täuschung beruht. Für diese Untersuchung ließen wir die sedimentierte Silberbromidschicht, deren Absorptionsspektrum im (nahezu) unbelichteten Zustand bekannt war, durch Allgemeinbelichtung in steigendem Maße anlaufen und nahmen nach jeder Anlaufbelichtung das Absorptionsspektrum der Schicht nach

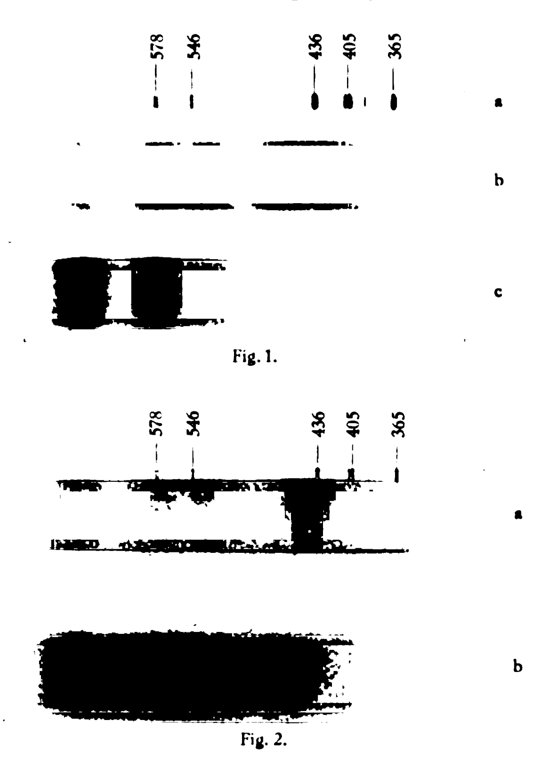



Fig. 1.

Fig. 2.

der vorbeschriebenen Methode auf. Die durch die Belichtung direkt ausgeschiedene Silbermenge war von der Größenordnung $10^{-5}$ bis $10^{-3}$ Promille des im Bromsilber gebunden vorliegenden Silbers. Es zeigte sich, daß trotz des Grünstichigwerdens der Färbung eine merkliche Änderung des Absorptionsspektrums von Silberbromid nicht eintritt. Das grünliche Aussehen des schwach angelaufenen Silberbromids scheint somit auf einem psychologischen Effekt zu beruhen.

Die Untersuchung wurde nach der gleichen Methode auf die Lichtabsorptionsverhältnisse des Silberchlorids ausgedehnt, dessen lang-

wellige Absorptionsgrenze Smakula zu 250 mμ angibt, während Eggert und Noddack 390 mμ fanden. Die Silberchloridsedimentplatten wurden durch Eingießen von 0,1 n $AgNO_3$ in 0,1 n NaCl und Absitzenlassen des Niederschlages auf Glasplatten erhalten. Die lufttrockenen Sedimentplatten wurden für die Aufnahme des Absorptionsspektrums auch hier unmittelbar als Filter vor die panchromatische Platte gelegt. Fig. 2 zeigt das Ergebnis: a ist das ungefilterte Spektrum der Nitralampe mit darübergelagertem Quecksilberlinienspektrum, b ist das durch die Silberchloridschicht gefilterte Spektrum. Die langwellige Absorptionsgrenze des mikrokristallinen Silberchlorids liegt demnach etwa bei $\lambda = 400$ mμ. Wenn auch die neuerdings gefundenen Werte von den früher ermittelten merklich abweichen — mit der Untersuchung des Grundes für diese Erscheinung sind wir beschäftigt — so dürfte doch erwiesen sein, daß die Angaben von Smakula für die Absorptionsgrenzen von Silberbromid und Silberchlorid nicht zutreffen.

## Zusammenfassung.

1. Die langwellige Absorptionsgrenze wird an mikrokristallinen Präparaten für Silberbromid zu $\lambda = 480$ mμ, für Silberchlorid zu $\lambda = 400$ mμ bestimmt.

2. Die durch Licht bewirkte Ausscheidung von $10^{-5}$ bis $10^{-3}$ Promille des in einer Silberbromidschicht vorhandenen Silbers verursacht keine merkliche Änderung des Absorptionspektrums.

Wolfen (Kreis Bitterfeld), Photochemisches Laboratorium der J. G. Farbenindustrie A. G. (Agfa).

# Über Molekülspektra des Schwefels.

Von **B. Rosen** in Berlin.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 25. Februar 1928.)

**Alle bekannten und neu gemessenen Banden des Schwefels lassen sich in das in einer früheren Arbeit mitgeteilte Kantenschema einordnen. Anschließend an diese Einordnung werden die Intensitätsverhältnisse in den Emissions- und Absorptionsspektra diskutiert und einige bisher unerklärte Eigenschaften dieser Spektra gedeutet.**

Es sind in der letzten Zeit mehrere Arbeiten erschienen, die die Frage der Zuordnung der im Schwefeldampf beobachteten Absorptions- und Emissionsspektra zu einer bestimmten Molekülgattung behandeln. Im Gegensatz zu der ursprünglichen Annahme, daß die Bandenspektra verschiedenen Gattungen des Schwefelmoleküls ($S_8$, $S_6$, $S_4$, $S_2$) entsprechen, haben Henri und Teves* gezeigt, daß die diskontinuierlichen Banden ausschließlich dem $S_2$-Molekül angehören, daß dagegen andere S-Moleküle nur kontinuierliche Bandenabsorption aufweisen. In einer vor kurzem erschienenen Arbeit** [weiterhin als (I) bezeichnet] habe ich das Fluoreszenzspektrum vollständig, das Absorptionsspektrum in seinem kurzwelligsten Teil analysiert und gedeutet. Da der langwelligere Teil des Absorptionsspektrums mit dem in demselben Spektralgebiet liegenden Emissionsspektrum nicht identisch ist, und da gerade dieses Gebiet, das von Henri und Teves nicht untersucht war, von Graham*** der Absorption des $S_8$-Moleküls zugeordnet wird, schien es von Interesse, auch diesen Teil des Spektrums zu analysieren.

Langwelliger Teil des $S_2$-Spektrums. Besonders interessant ist die von Graham festgestellte Tatsache, daß das Schwefelspektrum bei bestimmten Druck-Temperaturverhältnissen in zwei getrennte Gebiete zerfällt, eines im Ultraviolett, das andere im Blauviolett. Die Zuordnung des letzteren zum $S_8$-Molekül erfolgte eben deshalb, weil dieser Teil besonders stark dann auftritt, wenn der Schwefeldampf noch wesentlich achtatomig ist.

Die Grahamsche Hypothese besitzt darum geringe Wahrscheinlichkeit, weil bei tieferen Temperaturen (unterhalb 500°) das ultraviolette Spektrum sich mit steigendem Druck allmählich und stetig nach dem Sichtbaren zu ausdehnt und dabei auch das Gebiet überdeckt, wo

* V. Henri und C. M. Teves, C. R. **179**, 1156, 1924.

** B. Rosen, ZS. f. Phys. **43**, 69, 1927.

*** J. J. Graham, Proc. Roy. Soc. (A) **84**, 311, 1911.

bei höheren Temperaturen das blauviolette Spektrum sich ausbildet; die Annahme von Graham, daß es sich im Zwischengebiet um Spektren der $S_6$- und $S_4$-Moleküle handelt, ist mit den neuen Anschauungen kaum in Einklang zu bringen.

Um diese Tatsache deuten zu können, wurde eine Reihe von Aufnahmen des Schwefelabsorptionsspektrums unter möglichst verschiedenen Bedingungen gemacht; diese Aufnahmen stimmen mit den in der Arbeit von Graham veröffentlichten völlig überein; es war somit die Möglichkeit der Annahme von Verunreinigungen als Träger des Spektrums ziemlich ausgeschlossen, da die Versuchsbedingungen möglichst sauber waren.

Bei der Ausmessung konnte erstens festgestellt werden, daß das Spektrum, das bei höheren Temperaturen im Blau-Violett getrennt erscheint, identisch mit demjenigen ist, das bei tieferen Temperaturen als langwelliger Ausläufer des ultravioletten Spektrums sich in demselben Spektralgebiet ausbildet und somit ebenfalls das $S_2$-Molekül als Träger hat.

Es wurde zweitens der Versuch gemacht, dieses Spektrum in das in (I) angegebene Kantenschema, dessen Formel

$$\nu = 32\,140 + (424{,}4\,n' - 2{,}7\,n'^2) - (724{,}5\,n - 2{,}91\,n^2)$$

ist, einzuordnen. Bei der wegen der Unschärfe mehrerer Banden relativ kleinen Genauigkeit der Messung, der großen Anzahl der Bandenkanten und des Fehlens der Feinstruktur ist eine solche Einordnung an sich immer etwas willkürlich; sie bekommt erst eine feste Grundlage, wenn erstens eine in den Bandenspektren auch sonst vorkommende Intensitätsverteilung herauskommt, und zweitens, wenn die Temperaturveränderung des Spektrums durch sie plausibel gemacht werden kann.

Von den 104 gemessenen Kanten (die Wellenzahlen sind in der Tabelle 1 angegeben) ließen sich 86 mit einer Genauigkeit, deren untere Grenze $20\,\mathrm{cm}^{-1}$ nicht übersteigt, meistens aber viel größer ist, ziemlich eindeutig in das Schema einordnen. 13 Banden können an zwei verschiedenen Stellen des Schemas untergebracht werden, sie sind in der Tabelle 2a, die das Schema darstellt, mit einem Stern versehen. Die mit einem Strich bezeichneten Banden sind aus (I) übernommen. Ihre relativen Intensitäten sind dort angegeben, lassen sich aber mit den hier angegebenen nicht vergleichen, da die Aufnahmen unter verschiedenen Bedingungen gemacht worden sind. Im allgemeinen sind die Intensitäten derart, daß der Schwefeldampf im weiteren Ultraviolett vollständig undurchlässig ist, wenn die Banden im Blauviolett erst zu erscheinen an-

Tabelle 1.
Wellenzahlen der Kanten des langwelligen Teiles des $S_2$-Spektrums.

| $n'$ | $n$ | $\nu$ | $n'$ | $n$ | $\nu$ | $n'$ | $n$ | $\nu$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 1 | 31 400 | 4 | 15 | 23 584 | 12 | 19 | 24 141 |
| | 2 | 30 690 | | 16 | 22 935 | | 20 | 23 518 |
| | 3 | 29 974 | 5 | 7 | 29 282 | | 21 | 22 912 |
| | 4 | 29 282 | | 8 | 28 585 | 13 | 11 | 29 576 |
| | 5 | 28 585 | | 9 | 27 899 | | 15 | 27 003 |
| | 8 | 26 520 | | 11 | 26 588 | | 16 | 26 340 |
| | 12 | 23 854 | | 12 | 25 930 | | 17 | 25 706 |
| | 13 | 23 188 | | 13 | 25 275 | | 19 | 24 480 |
| 1 | 2 | 31 108 | | 16 | 23 350 | | 21 | 23 261 |
| | 3 | 30 418 | | 17 | 22 710 | 14 | 17 | 26 081 |
| | 4 | 29 699 | 6 | 8 | 28 990 | | 22 | 23 025 |
| | 6 | 28 327 | | 10 | 27 643 | | 24 | 21 848 |
| | 7 | 27 643 | | 14 | 25 036 | 15 | 14 | 28 327 |
| | 10 | 25 614 | | 15 | 24 381 | | 17 | 26 427 |
| | 11 | 24 950 | | 17 | 23 116 | | 20 | 24 563 |
| | 14 | 22 995 | 7 | 14 | 25 426 | | 21 | 23 961 |
| | 15 | 22 365 | | 16 | 24 141 | | 22 | 23 371 |
| 2 | 2 | 31 524 | | 18 | 22 882 | | 23 | 22 765 |
| | 3 | 30 825 | | 20 | 21 645 | | 24 | 22 185 |
| | 4 | 30 125 | 8 | 8 | 29 730 | 16 | 17 | 26 764 |
| | 9 | 26 681 | | 11 | 27 737 | | 18 | 26 141 |
| | 11 | 25 360 | | 17 | 23 890 | | 19 | 25 520 |
| | 12 | 24 685 | | 18 | 23 261 | | 22 | 23 692 |
| | 13 | 24 039 | | 19 | 22 635 | | 23 | 23 088 |
| | 14 | 23 390 | 9 | 11 | 28 131 | | 24 | 22 536 |
| | 15 | 22 765 | | 12 | 27 480 | | 25 | 21 945 |
| | 16 | 22 130 | | 17 | 24 260 | 17 | 16 | 27 737 |
| 3 | 3 | 31 230 | | 19 | 23 025 | | 18 | 26 480 |
| | 10 | 26 427 | 10 | 13 | 27 181 | | 22 | 24 039 |
| | 11 | 25 780 | | 16 | 25 275 | | 23 | 23 441 |
| | 12 | 25 121 | | 19 | 23 390 | 18 | 23 | 23 791 |
| | 15 | 23 188 | | 21 | 22 185 | 19 | 23 | 24 105 |
| | 16 | 22 540 | 11 | 14 | 26 899 | | | |
| 4 | 5 | 30 249 | | 15 | 26 246 | | Int. | $\nu$ |
| | 6 | 29 540 | | 21 | 22 540 | Nicht eingeordnet | 0 | 23 371 |
| | 10 | 26 835 | | 22 | 21 945 | | 0 | 24 355 |
| | 11 | 26 185 | 12 | 13 | 27 926 | | 2 | 25 215 |
| | 12 | 25 520 | | 16 | 25 982 | | 0 | 27 813 |
| | 13 | 24 871 | | 17 | 25 360 | | 2 | 28 841 |
| | 14 | 24 210 | | 18 | 24 737 | | | |

fangen. Die in der Tabelle 2a angegebenen Intensitäten sind nach einer Aufnahme bei 700° roh abgeschätzt, die punktierte Kurve verbindet Banden, die in der Gegend des Absorptionsmaximums des blauvioletten Gebiets liegen, und entspricht ungefähr dem Schwerpunkt dieses Teiles des Bandensystems.

Zur Veranschaulichung der Tabelle 2a dient die Fig. 1, die das Schwefelabsorptionsspektrum bei demselben Druck (etwa 55 mm), aber verschiedenen Temperaturen aufgenommen darstellt. Zunächst ist bei 320°,

wo die Anzahl der $S_2$-Moleküle im Dampf noch gering ist, nur kontinuierliche, keine Bandenabsorption zu sehen; diese, die nach Henri dem mehratomigen Schwefel zugeordnet ist, erstreckt sich viel weiter nach dem Sichtbaren zu, als er angibt — noch bei 3500 Å ist sie ziemlich intensiv. Bei der Erhöhung der Temperatur auf 450° reicht das ultraviolette Bandenspektrum schon bis 4000 Å, während von der Trennung in zwei Teile noch nichts zu sehen ist. Diese ist nur bei noch höheren Temperaturen bemerkbar, bei 700° bereits stark ausgeprägt. (Die Aufnahme bei 700° ist länger exponiert als die anderen, sonst würde das ganze Gebiet bis 4000 Å undurchlässig erscheinen.)

Die Deutung der Erscheinung liegt auf Grund des Kantenschemas auf der Hand: bei hohen Temperaturen ist der Anteil der Moleküle in

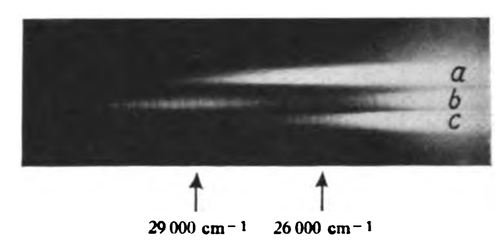



Fig. 1. Absorption des Schwefeldampfes.
a) 320° 55 mm Druck. b) 700° 55 mm Druck. c) 450° 55 mm Druck.

höheren Kernschwingungszuständen bereits so beträchtlich und die Übergangswahrscheinlichkeiten (durch die Intensitätsverteilung veranschaulicht) derart, daß die Ausbildung einer von den übrigen abgetrennten Bandengruppe im Blauviolett ermöglicht wird. Bei tieferen Temperaturen dagegen sind die Banden im Gebiete um 29 000 $cm^{-1}$ (Maximum der Durchlässigkeit auf der Aufnahme b, Fig. 1, gestrichelte Kurve in der Tabelle 2a), trotz geringerer Wahrscheinlichkeit der entsprechenden Übergänge, doch stärker als die im Gebiet um 26 000 $cm^{-1}$ (Maximum der Absorption auf der Aufnahme b, Fig. 1, punktierte Kurve in der Tabelle 2a) liegenden. Die Intensitätsverhältnisse der Absorption in beiden Gebieten kehren sich dementsprechend, wie der Vergleich der Aufnahmen b und c zeigt, bei der Temperaturerhöhung direkt um.

Somit zeigt die Fig. 1, daß durch bloße Temperaturerhöhung das Aussehen des Spektrums total verändert werden kann, ohne daß sich dabei chemische Prozesse im Dampf abspielen; diese, in der Vermehrung der Zahl der $S_2$-Moleküle bestehend, können bei der vorgeschlagenen Deutung nur die Verstärkung des gesamten Spektrums, nicht aber die

Ausbildung eines Teiles davon zur Folge haben. Diese Tatsache war in früheren Arbeiten (und manchmal auch in neueren) zu wenig beachtet; bei der Benutzung älterer Angaben ist deshalb immer Vorsicht geboten.

Noch eine Tatsache muß durch das Kantenschema gedeutet werden: Dobbie und Fox* haben beobachtet, daß das Schwefelabsorptionsspektrum bei 650° einen Umkehrpunkt besitzt, indem bei dieser Temperatur (und unabhängig vom Druck) das Spektrum, das bis dahin sich bei Temperaturerhöhung nach Rot ausdehnte, sich wieder nach dem Ultraviolett zusammenzuziehen beginnt. Da der langwelligste Teil des Spektrums von Molekülen mit hohen Kernschwingungsfrequenzen, die mehr als 10000 $cm^{-1}$ Kernschwingungenergie = $^1/_4$ der Dissoziationsenergie besitzen, absorbiert wird, so scheint es möglich, daß diese Moleküle im Henrischen Sinne** im Zustand der Prädissoziation sich befinden und somit eher zerfallen, als es nach den chemischen Methoden gemessen werden kann (bei 650° und nicht allzu hohen Drucken ist nämlich der weitaus größte Teil der Gesamtzahl der Moleküle noch zweiatomig). In dieser Hinsicht wäre es interessant, die Feinstruktur der langwelligen Banden zu analysieren; wie Henri zeigte, fällt die Rotationsquantelung in den Banden, die nach meiner Deutung zu den höheren Kernschwingungszuständen des erregten Moleküls führen, weg. Dasselbe wäre auch für die Banden zu erwarten, die den höheren Kernschwingungszuständen des normalen Moleküls angehören.

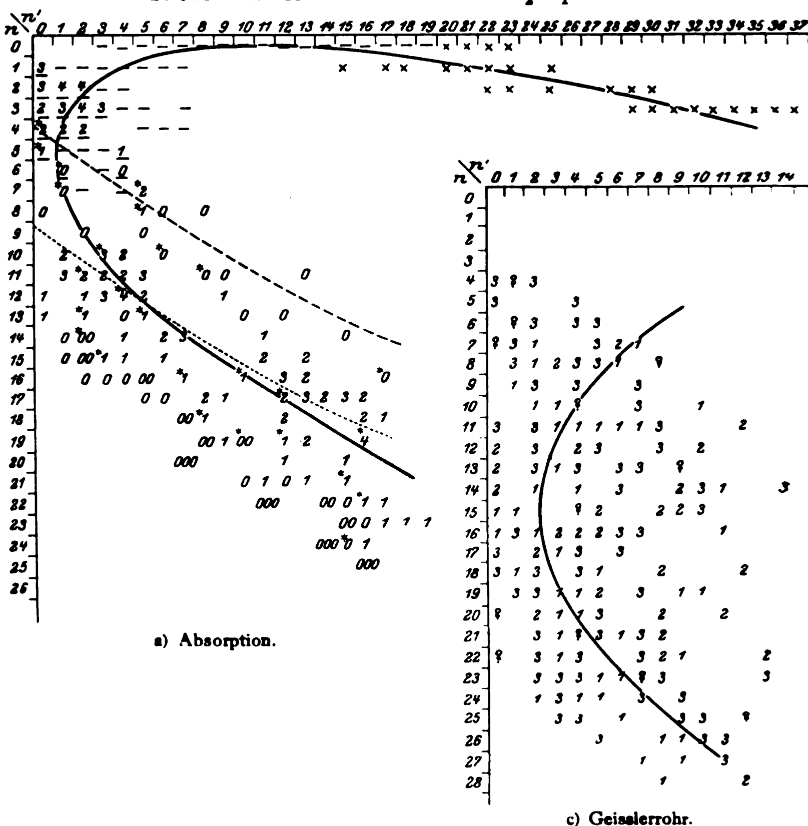
Kurzwelliger Teil des $S_2$-Spektrums. Ich habe in (I) erwähnt, daß auf der kurzwelligen Seite der kontinuierlichen Absorption eine Reihe von äußerst schwachen, diffusen Banden sich befindet, und die ungefähren Wellenzahlen ihrer Kanten angegeben, ohne damals ihren Zusammenhang mit dem Kantenschema erkennen zu können. Mit einem größeren Quarzspektrographen konnte ich jetzt das Spektrum gerade bei den Drucken, bei welchen die kontinuierliche Absorption erst zu erscheinen beginnt, aufnehmen. Es zeigte sich, daß die kurzwellige Serie sich auch auf der langwelligeren Seite der kontinuierlichen Absorption fortsetzt, und daß zwischen ihren Banden andere, noch schwächere Banden auftreten. Alle neu gemessenen Banden sowie die verbesserten Werte für die früher in demselben Gebiete gemessenen (sämtlich sehr schwach) sind in der Tabelle 3 angegeben. Sie lassen sich alle zwanglos in das Kantenschema

* J. J. Dobbie und J. J. Fox, Proc. Roy. Soc. (A) 95, 484, 1919.
** V. Henri, Structure des Molécules, Kap. 5, S. 82. Paris 1925.

einordnen und sind in der Tabelle 2a mit Kreuzen bezeichnet. Ihre Lage auf dem Schema ist derart, daß sie die Intensitätskurve (siehe weiter unten) zu einer vollständigen Condonschen Parabel ergänzen.

Zur Erklärung des Auftretens von Banden auf der kurzwelligen Seite der kontinuierlichen Absorption muß man annehmen, daß die

Tabelle 2. Kantenschema des $S_2$-Spektrums.



a) Absorption.

c) Geisslerrohr.

Grenzenergie nicht scharf definiert ist, d. h., daß einige Moleküle, ohne dabei zu zerfallen, mehr Energie aufnehmen können, als der Dissoziationsenergie + Elektronenanregungsenergie der Zerfallsprodukte entspricht; solche Moleküle befinden sich somit gewissermaßen in labilem Zustand. Auch ist es wahrscheinlich, daß bei dem Dissoziationsprozeß (wenigstens in Fällen, wo die Serie $n = 0$ sich nicht bis zur Konvergenzstelle erstreckt, wie das im $J_2$ der Fall ist) die Störung durch andere Moleküle eine Rolle spielt; denn bei Druckerhöhung dehnt sich die kontinuierliche

Absorption nach beiden Seiten aus, und somit werden auch Übergänge, die mit Absorption von weniger als der Grenzenergie verbunden sind, zur vollständigen Dissoziation führen.

Trotzdem scheint die Spektralgegend, in der die kontinuierliche Absorption zuerst auftritt, ein sicheres Maß der zum Zerfall nötigen Energie zu sein, und somit wird die in (I) durchgeführte Berechnung der Dissoziationsenergie durch die neuen Tatsachen in keiner Weise berührt.

Tabelle 2b. Kantenschema des Fluoreszenzspektrums.

| $n$ \ $n'$ | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | | | | | | | | |
| 1 | | | | | | 0 | 0 | 0 |
| 2 | | 1 | 2 | 3 | 3 | | 0 | |
| 3 | 2 | 3 | 3 | 3 | 0 | | | 0 |
| 4 | 3 | 3 | 3 | 1 | | 1 | 2 | 2 |
| 5 | 3 | 3 | 0 | 1 | 3 | 1 | | |
| 6 | | 3 | 1 | 4 | 1 | | | |
| 7 | 2 | 1 | 3 | 4 | 1 | | | |
| 8 | | 2 | 3 | 1 | 3 | | | |
| 9 | | 3 | | 2 | 3 | | | |
| 10 | | 3 | | 3 | 2 | | | |
| 11 | | 1 | 2 | | | | | |
| 12 | | 1 | 2 | | | | | |
| 13 | | 1 | 2 | 3 | | | | |
| 14 | | 2 | 2 | 3 | | | | |
| 15 | | 2 | 0 | 2 | | | | |
| 16 | | 0 | 1 | 1 | | | | |
| 17 | | 1 | 1 | 0 | | | | |
| 18 | | 1 | 1 | 2 | | | | |
| 19 | | 1 | 1 | 1 | | | | |
| 20 | | 1 | 1 | 1 | | | | |
| 21 | | 0 | 0 | 1 | | | | |
| 22 | | 0 | 0 | 0 | | | | |
| 23 | | 0 | 0 | 0 | | | | |
| 24 | | | | 0 | | | | |

Daß nicht die Serie $n = 0$, sondern die Serien mit höheren $n$ auf der kurzwelligen Seite der kontinuierlichen Absorption sich fortsetzen, ist durch die Intensitätsverhältnisse genügend geklärt; daß diese höheren Serien so viel schwächer als die Serie $n = 0$ sind, scheint ebenso durch ihre Lage bedingt, indem ihre Maxima bereits in das unstabile Gebiet (dessen Grenze bei geringen Drucken ungefähr bei $n' = 20$ liegt) hineinfallen.

Insofern scheint das $S_2$-Spektrum in seiner Grobstruktur genügend analysiert zu sein. Eine Tatsache bedarf aber noch der Erklärung: die Banden des ultravioletten Teiles sind in Wirklichkeit Bandengruppen,

deren jede, wie Henri es gezeigt hat, aus einer äquidistanten Folge von Teilbanden besteht. Ein Versuch, die Teilbanden in das Kantenschema einzuordnen, scheiterte dadurch, daß wegen ihrer großen Zahl und ihres geringen gegenseitigen Abstandes eine Einordnung nicht eindeutig ist; dazu bedarf man einer genaueren Ausmessung.

Tabelle 3. Neue Kanten im Ultraviolett.

| $n$ | $n'$ | $\nu$ | $n$ | $n'$ | $\nu$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 20 | 39 543 | 2 | 25 | 39 625 |
| | 21 | 39 857 | | 28 | 40 465 |
| | 22 | 40 160 | | 29 | 40 725 |
| | 23 | 40 465 | | 30 | 41 010 |
| 1 | 15 | 37 150 | 3 | 29 | 40 011 |
| | 17 | 37 857 | | 30 | 40 297 |
| | 18 | 38 162 | | 31 | 40 551 |
| | 20 | 38 825 | | 32 | 40 806 |
| | 21 | 39 134 | | 33 | 41 050 |
| | 22 | 39 441 | | 34 | 41 321 |
| | 23 | 39 734 | | 35 | 41 553 |
| | 25 | 40 351 | | 36 | 41 781 |
| 2 | 22 | 38 724 | | 37 | 42 018 |
| | 23 | 39 006 | | | |

Intensitätsverhältnisse in den $S_2$-Bandenspektren. In der Tabelle 2a, b u. c sind neben dem Kantenschema des Absorptionsspektrums diejenigen der Fluoreszenz und der elektrischen Erregung dargestellt. Das erste ist aus (I) übernommen, das zweite nach den älteren Angaben von Real* berechnet worden. Von den 157 von Real gemessenen Bandenkanten ist es, unter Zugrundelegung der von ihm angegebenen Genauigkeitsgrenze von 2 bis 3 Å für die unscharfen Kanten, gelungen, 123 in dem Schema unterzubringen, davon 20 an zwei und eine an drei verschiedenen Stellen des Schemas. 29 Kanten (meistens schwache und sämtlich als unscharfe bezeichnet) ließen sich überhaupt nicht einordnen. Trotz der gewissen Unsicherheit in der Einordnung scheint das Schema einigermaßen zuverlässig zu sein.

Der Unterschied in den Intensitätsverhältnissen der drei Spektren ist augenfällig. Was zunächst die Absorption betrifft, so ist die Intensitätsverteilung in qualitativer Übereinstimmung mit der von Condon** entwickelten Theorie. Die intensivsten Banden liegen auf der Parabel zwischen $n = 4$, $n' = 1$ und $n = 0$, $n' = 16$. Durch Verknüpfung mit der primären Absorption werden auch die allgemeinen Züge des

* E. Real, Diss. Bonn 1906. Kayser, Handb. d. Spektr., Bd. VI, S. 421.
** E. Condon, Phys. Rev. 28, 1182, 1926.

Fluoreszenzspektrums verständlich; denn vorausgesetzt, daß die Übergangswahrscheinlichkeiten der beiden Prozesse dieselben sind, können nur die starken Absorptionsbanden in Fluoreszenz wieder auftreten, jede von ihnen sollte aber ein ganzes „Resonanzspektrum" hervorrufen. Die kurzwelligsten Banden kommen vermutlich wegen Reabsorption nicht zum Vorschein, ebensowenig auch ihre „Resonanzspektra", da die Intensitätskurve, besonders für die Serie $n = 0$, sehr scharf definiert ist (bereits die Serie $n = 1$ tritt für mittlere $n'$ nicht mehr auf). Anders bei den langwelligeren Banden; erstens werden sie weniger reabsorbiert, zweitens ist die Intensitätskurve für sie nicht so scharf definiert, sie können also auch „Resonanzspektra" erregen, die die langen Serien $n' = \text{const}$ im Fluoreszenzspektrum bilden. Noch kurzwelligere Banden sind, ihrer Schwäche wegen, im Fluoreszenzspektrum nicht mehr zu beobachten. Dabei muß man in Betracht ziehen, daß, wie in (I) angegeben ist, die Intensitätsangaben in Tabelle 2 b nur orientierenden Charakter haben, und daß der Intensitätsabfall nach den höheren $n$ zu bei weitem stärker ausgeprägt ist, als es die Zahlen angeben.

Diese Erklärung, so plausibel sie auch scheint, stößt auf eine große Schwierigkeit in der sehr merkwürdigen Tatsache, daß bei ganz analogen Intensitätsverhältnissen im Jodspektrum gerade die Absorption in den Banden der Serie $n = 0$ kräftige Resonanzspektra hervorruft, was besonders deutlich in der Arbeit von Loomis* veranschaulicht ist. Dabei ist in diesen Resonanzspektren die Resonanzlinie selbst nicht einmal besonders stark hervorgehoben. Das Analoge gilt auch für die blaue Resonanzserie, erregt mit der Linie 4359 Å im Tellurdampf.

Als Erklärungsmöglichkeit bleibt die Annahme einer Verzerrung der Intensitätskurve durch Temperaturverteilung und vielleicht auch durch eine andere, noch nicht bekannte Tatsache. Daß eine solche Verzerrung existiert, wird in allen Arbeiten ausdrücklich erwähnt, die sich mit dieser Frage beschäftigen, vor allem in der Arbeit von Condon. Sie scheint aber wesentlich bedeutender zu sein, als es gewöhnlich angenommen wird. Eine Andeutung für die Größe der Verzerrung findet man beim Vergleich der Tabellen 2a und 2c. Man kennt die Vorgänge bei elektrischer Erregung sehr wenig, trotzdem scheint es möglich, die Intensitätsverhältnisse in den Serien $n' = \text{const}$ des Emissionsspektrums als Maß der Übergangswahrscheinlichkeiten aus einem bestimmten oberen nach verschiedenen unteren Zuständen anzunehmen, wie die Intensitäts-

* F. W. Loomis, Phys. Rev. **29**, 116, Fig. 2, 1927.

verhältnisse in den Serien $n$ = const des Absorptionsspektrums als Maß für die umgekehrten Übergangswahrscheinlichkeiten angesehen werden können. Es ist schwer, nach den Angaben der Tabelle 2c eine Intensitätskurve zu bestimmen, besonders wenn man sich die Zweideutigkeit der Einordnung mehrerer Banden und das Fehlen des ultravioletten Teiles durch Benutzung einer Glasröhre vor Augen hält. Ziemlich deutlich ist aber die Verschiebung der Intensitätskurve gegenüber derjenigen der Tabelle 2a nach den größeren $n$-Werten zu, wie das auch zu erwarten ist; auch eine Andeutung einer Beeinflussung in der Intensitätskurve der Tabelle 2c durch Verteilung der Moleküle im oberen Zustand ist zu erkennen, indem diese Kurve eine größere Öffnung hat als die Kurve des Absorptionsspektrums. Die Gestalt der „wirklichen“ Condonschen Parabel, wie sie durch Vergleich der Tabellen 2a und 2c bestimmt werden könnte, läßt sich mangels genauer Intensitätsmessungen nur roh abschätzen — ihre Achse ist wahrscheinlich nach tieferen $n$-Werten verlegt. und ihre Öffnung ist weiter als die der Kurve des Absorptionsspektrums. Die ausgezeichnete Stellung der Serie $n = 0$ wäre auch durch diese Verzerrung nicht erklärt — dazu bedarf man einer anderen, noch unbekannten Ursache, deren Wirkung darin besteht, daß die Übergangswahrscheinlichkeit aus dem Zustand $n = 0$ besonders groß, der Übergang nach diesem Zustand besonders unwahrscheinlich ist; die zweite Wirkung könnte aus der ersten durch Reabsorption erklärt werden*.

Resonanzspektra des Schwefels. Bei der Belichtung mit dem heißen Hg-Bogen erregen mehrere Hg-Linien gleichzeitig Resonanzspektra. Eine Aufnahme des gesamten Spektrums ist in (1) reproduziert. Man sieht, wie verwickelt dies Spektrum aussieht und wie schwierig es ist, es zu deuten, falls man nicht zu größeren Auflösungen übergeht. Die Analyse des Spektrums ist noch dadurch erschwert, daß die Feinstruktur der Schwefelbanden noch wenig bekannt ist. Die Messungen von Henri

* Die Serie $n = 0$ unterscheidet sich von den übrigen Serien dadurch, daß der entsprechende Absorptionsakt immer bei derselben gegenseitigen Lage (Gleichgewichtslage) der beiden Kerne erfolgt. Nach der Condonschen Weiterführung des Gedankens von Franck sollte aus diesem Grunde die Serie $n = 0$ von den anderen Serien durch ein besonders scharf definiertes Intensitätsmaximum ausgezeichnet sein; das Gegenteil ist aber der Fall. Deshalb kann der erwähnte Unterschied die Sonderstellung der Serie $n = 0$ nicht erklären, ganz abgesehen davon, daß diese nur bei einer bestimmten Klasse von Bandenspektren (große Änderung der Kernschwingungsenergie beim Übergang in den erregten Zustand) vorkommt und daß nach den neuen Anschauungen die Oszillationsenergie überhaupt nicht gleich Null sein kann.

und Teves* genügten aber wenigstens für eine teilweise Analyse der Resonanzserie, die durch die Linie 3131 Å erregt wird. Einige Glieder dieser Serie machen den Eindruck vollständiger Banden, die mit den *P*- und *R*-Zweigen der von Henri und Teves ausgemessenen Absorptionsbanden identisch zu sein scheinen, bei den anderen treten nur einige Linien der Banden stark hervor. Durch Verbesserung der optischen Anordnung gelang es, auch einige Aufnahmen nach der Methode der gekreuzten Spektren zu machen, und somit die Zusammengehörigkeit einzelner Linien zu bestimmten Serien eindeutig festzustellen.

Es konnten auch gut exponierte Aufnahmen des Spektrums erhalten werden bei Belichtung mit einem gekühlten Hg-Bogen mit magnetischer Ablenkung. Dabei bleibt nur die Resonanzserie, die von der Linie 3131 Å erregt wird, stark: sie besteht aus Quadrupletts, die sich mit sehr stark wechselnder Intensität in allen Gliedern der Serie wiederholen. Diese Quadrupletts sind bei Erregung mit dem heißen Bogen in keiner Weise hervorgehoben.

Diese Tatsache ist interessant genug, um sie ausführlich zu untersuchen; auch verspricht die Untersuchung der Resonanzserien des Schwefels in vielen Hinsichten bessere Resultate, als die sehr oft untersuchten Resonanzserien im Joddampf. Vor allem ist es im Schwefeldampf wegen des größeren Abstandes der Linien der einzelnen Banden und des Fehlens (jedenfalls bei nicht allzu großen Temperaturen) des Übereinandergreifens der Banden leichter, wirklich einzelne Resonanzserien zu erregen.

Eine derartige Untersuchung ist hier im Institut zurzeit im Gange.

Meinen herzlichsten Dank für das ständige Interesse und die Unterstützung durch Rat und durch zur Verfügung stellen der ihm von der Notgemeinschaft überlassenen Mittel möchte ich auch an dieser Stelle Herrn Prof. P. Pringsheim sagen.

Diese Arbeit ist mir vom Elektrophysikausschuß der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft durch Bewilligung eines Stipendiums ermöglicht. Ihr gebührt mein bester Dank.

Berlin, Physikalisches Institut der Universität, Februar 1928.

* V. Henri und M. C. Teves, C. R. **179**, 1156, 1924. M. C. Teves, Diss. Zürich 1926.



# Beiträge zu den Systemen Eisen-Silicium, Eisen-Chrom, Eisen-Phosphor.

Von **Carl Kreutzer** in Düsseldorf.

Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 3. Februar 1928.)

Der Einfluß der Elemente Si und Cr auf die $\alpha$-$\gamma$- und $\gamma$-$\delta$-Umwandlung des reinen Eisens wurde röntgenographisch untersucht. Die Debye-Scherrer-Aufnahmen an glühenden Stäbchen bis zu 1400° ergaben den direkten Übergang der $A_3$- in die $A_4$-Umwandlung. Oberhalb 2,5% Si und 15% Cr wurde keine $\gamma$- sondern nur die $\alpha$-Modifikation festgestellt. — Die Systeme Fe-Cr und Fe-P wurden bei Raumtemperatur auf ihre Gefügebestandteile hin untersucht.

1. Die Umwandlungstemperaturen des reinen Eisens aus der $\alpha$- in die $\beta$-, $\gamma$- und $\delta$-Modifikation bei 750 bzw. 900 und 1400° erleiden bekanntlich durch Zusätze Veränderungen. Nur das $\alpha$-Eisen ist ferromagnetisch, es kann daher die $\alpha$-$\beta$-Umwandlung sehr scharf durch den Verlust der Magnetisierbarkeit festgestellt werden. Die zunächst verwendeten Methoden sind thermischer Art. Die Umwandlungswärmen haben Haltepunkte in der Abkühlungs- oder Erwärmungskurve, sogenannte Rekaleszenzerscheinungen zur Folge. Die begleitenden Veränderungen der Länge von Versuchsstäben ermöglichen dilatometrische Methoden. Außerdem geben chemische und metallographische Untersuchungen oft geeigneten Aufschluß.

Der Verlauf der Umwandlungsdiagramme der verschiedenen Legierungen ist mit solchen Verfahren in gewissen Bereichen gut festgestellt worden, jedoch nicht überall, da sich erfahrungsgemäß Schwierigkeiten einstellen. So verlaufen z. B. die Umwandlungen des Eisens schon bei verhältnismäßig geringen Beimengungen von Silicium, Chrom u. a. sehr träge, so daß die zugehörigen Temperaturen nur ungenau oder überhaupt nicht mehr bestimmt werden können. Hier bietet sich in der röntgenographischen Untersuchung ein willkommenes Mittel, das Material auf seine Modifikation zu untersuchen, wenigstens soweit es sich um die $\gamma$-Umwandlungen handelt, d. h. um die Frage, ob das Material in der $\gamma$- oder in einer der anderen Modifikationen vorliegt. Während nämlich die $\alpha$-, $\beta$- und $\delta$-Art des Eisens ein raumzentriertes kubisches Kristallgitter aufweisen, zeigt das $\gamma$-Eisen ein flächenzentriertes Gitter; es entsteht an ihm infolgedessen ein ganz anderes Beugungsspektrum als an den erstgenannten Modifikationen.

Die vorliegende Arbeit hat es sich zur Aufgabe gemacht, nach röntgenspektroskopischem Verfahren (Debye-Scherrer) den Verlauf der

Umwandlungsdiagramme an Eisenlegierungen mit Silicium und Chrom in bisher noch nicht bestimmten Gebieten festzulegen.

Es wurde mir diese eisentechnisch bedeutungsvolle Aufgabe von meinem verstorbenen hochverehrten Lehrer Prof. Dr.-Ing. Oberhoffer gestellt und im Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Aachen durchgeführt. Einen großen Teil der verwendeten Apparaturen verdankt das Physikalische Institut der Gewährung von Mitteln durch die Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft und die Helmholtzgesellschaft. Beiden sei der angelegentlichste Dank auch hier ausgesprochen.

2. Die verwendete Röntgenapparatur bestand aus folgenden Teilen: Hochspannungstransformator 5 kVAmp.; 60 kV der Hochspannungsgesellschaft Köln-Braunsfeld; rotierender Gleichrichter; Meßinstrumente für Primär- und Sekundärstrom (Siemens & Halske); zwei Metallröntgenröhren, a) Glühkathodenrohr, b) Hadding-Siegbahn-Ionenrohr (Dr. Leiss, Berlin-Steglitz); zwei Debye-Scherrer-Kameras mit Wasserkühlung; Rotationseinrichtung; Vorrichtung zum Glühen des untersuchten Drahtes im Gasstrom oder Hochvakuum; rotierende Ölpumpe (Siemens); zwei Quarzdiffusionspumpen für Röntgenrohr und Kamera; Pyrometer: Pyropto (Hartmann & Braun); Reguliervorrichtungen für Spannung und für Vakuum. Bezüglich der Wahl der Röntgenröhren bemerke ich, daß im allgemeinen dort, wo es nicht auf Sonderregelung von Strom und Spannung, sondern nur auf möglichst kurze Expositionszeiten ankommt, der Ionenröhre der Vorzug vor der Elektronenröhre zu geben ist. Abgesehen von der größeren Bequemlichkeit — bei Elektronenröhren ist das öfter erforderliche Erneuern des Glühdrahts umständlich — ist bei gleicher Milliamperezahl die Ausbeute besser — annähernd 1 : 2 —, weil nur hochgespannter Strom durch die Röhre fließt, obwohl bei der Ionenröhre dieser Strom nicht ausschließlich Elektronenstrom ist.

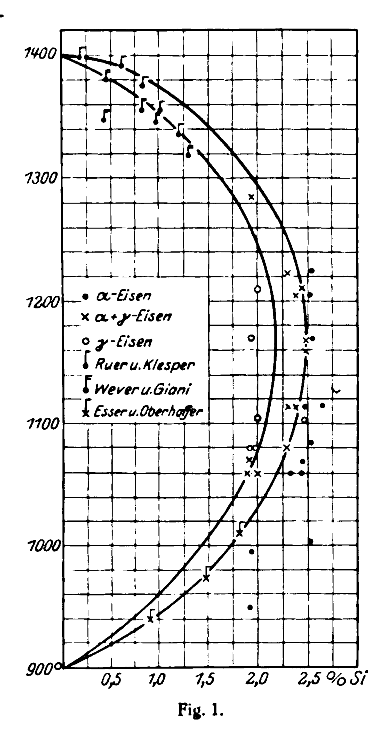


Fig. 1.

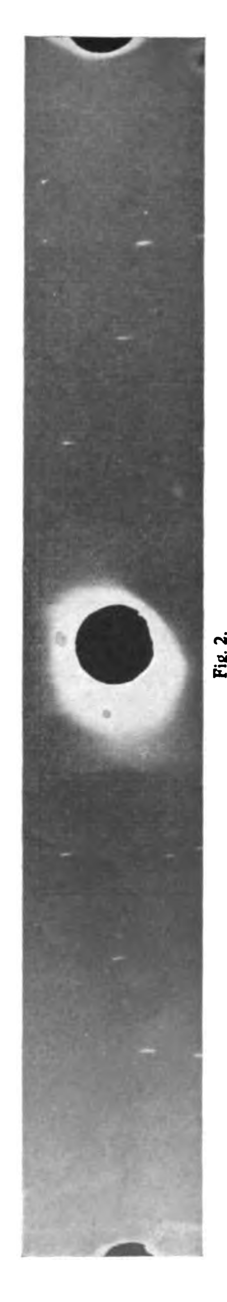


Fig. 2.

3. Die beiden verwendeten Debye-Scherrer-Kameras wurden nach eigenen Angaben von den feinmechanischen Werkstätten Dr. C. Leiss, Berlin-Steglitz, hergestellt. Sie ermöglichten Aufnahmen bei Glühtemperaturen bis zu 1500° C im Hochvakuum und im Gasstrom. Das erreichbare Vakuum beträgt einige $^1/_{10000}$ mm Hg.

4. Die Herstellung und chemische sowie metallographische Untersuchung der Legierungen führte ich im Eisenhüttenmännischen Institut der Aachener Hochschule aus. Durch die metallographische Untersuchung eines jeden Regulus wurde die gleichmäßige Verteilung des gelösten Mittels im Lösungsmittel festgestellt. Auf feinste Verteilung mußte aus Gründen der Genauigkeit größter Wert gelegt werden. Hierüber sind genauere Angaben in meiner Aachener Dissertation enthalten. Eine eingehendere Veröffentlichung wird in der Zeitschrift „Stahl und Eisen“ erfolgen. Die Legierungen wurden aus Elektrolyteisen und hochprozentigem Ferro-Silicium bzw. aluminothermischem Chrom in einem Molybdän-Vakuumofen erschmolzen. Die Phosphorlegierungen wurden im Hochfrequenzofen aus Elektrolyteisen und rotem Phosphor hergestellt. Die Reguli betrugen 100 g bei 30 mm Höhe.

5. Die röntgenspektroskopischen Untersuchungen. I. Eisen-Silicium. Während die $A_3$-Kurve eine steigende Tendenz mit wachsendem Siliciumgehalt besitzt*, fällt die $A_4$Kurve**. Beobachtungen nach den thermischen*** und dilatometrischen**** Methoden sind bis zu einem Silicium-

* F. Osmond, Iron and steel inst. **86**, 38, 1890; T. O. Arnold, ebenda **45**, 143, 1894; G. Charpy und Thénard, Rev. Met. **12**, 493, 1915.

** R. Ruer und R. Klesper, Ferrum 1913 14, S. 257; Th. Baker, Iron and steel inst. **64**, 312, 1903; Ruder, Iron and Trade Rev. **60**, 1400, 1917.

*** F. Wewer und P. Giani, Mitt. d. Kaiser Wilhelm-Instituts f. Eisenf. 1925/26, S. 59,

**** H. Esser und P. Oberhoffer, Stahl und Eisen 1926, S. 1291.

gehalt von 1,8 % Silicium ausgeführt worden. Über den weiteren Verlauf der Kurven nach höheren Prozentsätzen an Silicium sind verschiedene Vermutungen geäußert worden. Honda und Murakami* sowie Gontermann** nehmen an, daß mit steigendem Siliciumgehalt die $A_3$-Umwandlung weiter steigt, um bei 23 % Silicium und 1020° bzw. 16 % und 1020° in die Umwandlungslinie des gesättigten Mischkristalls + Fe Si $\rightleftharpoons$ $Fe_3Si_2$ einzulaufen. Oberhoffer stellte nach Versuchen mit Heger*** die Hypothese auf, daß die $A_3$- und $A_4$-Kurven ineinander übergehend ein abgeschnürtes $\gamma$-Gebiet einfassen, das bis zu 4 % Silicium reicht. Bei höheren Prozentgehalten würde danach überhaupt keine $\gamma$-Modifikation mehr auftreten. Die obengenannten thermischen und metallographischen Untersuchungen haben einen exakten experimentellen Beweis dieser Hypothese nicht erbringen können. Die in der vorliegenden Arbeit verwendete röntgenographische Methode hat zu dem Ziel geführt, die Oberhoffersche Annahme voll bestätigen und den Verlauf der $A_3A_4$-Grenzkurve genau festlegen können. Oberhalb 2,5 % Silicium tritt bei keiner Temperatur $\gamma$-Material auf. Geglüht wurde bei Vakuum in der Kamera, Glühen im Wasserstoff- oder Stickstoffstrom würde die Bildung von Verbindungen wie $SiH_4$ oder anderes mehr veranlassen, die die Oberfläche störend überziehen.

Tabelle 1. Röntgenographische Untersuchung.

| % Si | Temp. °C | Modifikation | % Si | Temp. °C | Modifikation |
|---|---|---|---|---|---|
| 1,93 | 950 | $\alpha$ | 2,41 | 1115 | $\alpha+\gamma$ |
| 1,93 | 995 | $\alpha$ | 2,41 | 1205 | $\alpha+\gamma$ |
| 1,93 | 1060 | $\alpha+\gamma$ | | | |
| 1,93 | 1070 | $\alpha+\gamma$ | 2,48 | 1070 | $\alpha$ |
| 1,93 | 1080 | $\alpha+\gamma$ | 2,48 | 1105 | $\gamma$ |
| 1,93 | 1285 | $\alpha+\gamma$ | 2,48 | 1115 | $\alpha$ |
| | | | 2,48 | 1160 | $\alpha+\gamma$ |
| 2,00 | 1060 | $\alpha+\gamma$ | 2,48 | 1170 | $\alpha+\gamma$ |
| 2,00 | 1080 | $\gamma$ | 2,48 | 1210 | $\alpha+\gamma$ |
| 2,00 | 1105 | $\alpha+\gamma$ | 2,56 | 1005 | $\alpha$ |
| 2,00 | 1210 | $\gamma$ | 2,56 | 1085 | $\alpha$ |
| | | | 2,56 | 1170 | $\alpha$ |
| 2,32 | 1060 | $\alpha$ | 2,56 | 1205 | ? |
| 2,32 | 1080 | $\alpha+\gamma$ | 2,56 | 1225 | $\alpha$ |
| 2,32 | 1115 | — | | | |
| 2,32 | 1225 | $\alpha+\gamma$ | 3,06 | 1035 | $\alpha$ |
| 2,32 | 1265 | ? | 3,06 | 1130 | $\alpha$ |

* K. Honda und T. Murakami, Sci. Rep. Tôhoku **12**, 257, 1924.
** W. Gontermann, ZS. f. anorg. Chem. **59**, 373, 1908.
*** P. Oberhoffer und H. Heger, Stahl und Eisen 1923, S. 1474.

In Tabelle 1 und den stark gezogenen Kurven der Fig. 1 sind die Ergebnisse dargestellt. Von gewissem Interesse ist ein hier nebenbei erhaltenes Resultat betr. Schärfe der Interferenzlinien von hochtemperierten Kristallen. Debye* hat die Frage theoretisch behandelt und kommt zu dem Ergebnis, daß die Linien ihre Schärfe behalten müssen. Zu dem entgegengesetzten Ergebnis gelangen Faxén**, sowie Brillouin*** und Waller****. Meine Glühaufnahmen — z. B. der 2,48 %igen Siliciumprobe bei 1115° (Fig. 2) — zeigen völlige Schärfe der Linien bzw. der Interferenzflecke ohne besonders bemerkbare diffuse Streustrahlung. Es würde dies zugunsten der Debyeschen Theorie sprechen.

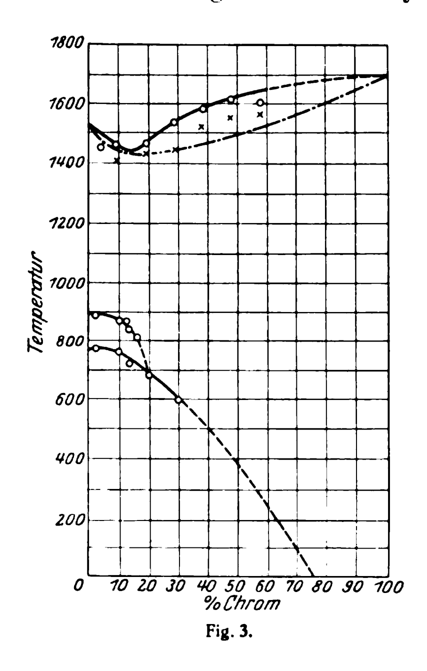


Fig. 3.

II. Eisen-Chrom. Im Gegensatz zu dem Verhalten der $A_3$-Kurve bei Eisen-Silicium fällt bei Eisen-Chrom die $A_3$-Umwandlungskurve mit steigendem Chromgehalt. Oberhoffer und Esser glaubten deshalb, hier ein Weiterfallen bis zur Vereinigung mit der $A_2$-Kurve annehmen zu sollen, etwa wie es der punktierte Kurvenast in Fig. 3 zeigt. Von der Einmündung der beiden Kurven an sollten beide gemeinsam verlaufen. Es müßte dann in allen Prozent-Temperaturgebieten oberhalb dieser Kurve die $\gamma$-Modifikation auftreten, insbesondere müßten die Spektrogramme oberhalb 75 % bereits bei gewöhnlicher Zimmertemperatur die $\gamma$-Konstitution zeigen.

Zur Entscheidung hierüber sowie der Frage nach der Ausbreitung des $\gamma$-Gebietes wurde von mir eine große Anzahl von Röntgenaufnahmen bei verschiedensten Prozentgehalten und Temperaturen angefertigt. Es stellte sich sehr bald eine Schwierigkeit heraus. Mit steigendem Chromgehalt wurden die Aufnahmen, für welche stets die günstigsten Bedingungen des

* P. Debye, Ann. d. Phys. **43**, 49, 1914.
** H. Faxén, Ann. d. Phys. **54**, 615, 1917.
*** Brillouin, Ann. de phys. **17**, 88, 1922.
**** I. Waller, Ann. d. Phys. **83**, 153, 1927.

Röntgenrohrs sowie Expositionsdauern ausgesucht wurden, immer flauer, d. h. die Linien nahmen an Intensität ab, und es trat eine allgemeine Schwärzung des Films immer mehr in den Vordergrund. Aufnahmen mit 84 und 96 % Chrom zeigten schließlich überhaupt keine Linien mehr. Die Ursache wurde in folgendem vermutet und gefunden: Die verwendete $K\alpha$-Eisenstrahlung hat eine Wellenlänge 1934 X-E., welche kürzer als die der Absorptionsgrenze 2067 X-E. des Chroms, aber länger als die 1739 X-E. des Eisens ist. Da an der Absorptionsgrenze die Absorption fast sprungweise zu bedeutendem Betrage ansteigt, absorbiert das Chrom die kurzwelligere Eisenstrahlung sehr erheblich, reflektiert sie kaum und wird von ihr kräftig zur Eigenstrahlung angeregt, welche den Film verschleiern muß. Die hiernach zu hegende Erwartung, daß die Benutzung einer Chrom-Antikathode die Linien chromreicher Gitter sehr viel besser würde hervortreten lassen, da die Chromstrahlung $K\alpha = 2287$ X-E. langwelliger als die Chromabsorptionsgrenze 2067 X-E. ist, erfüllte sich vollkommen. Mit primärer Chromstrahlung erhielt ich für alle Chromgehalte bis zum

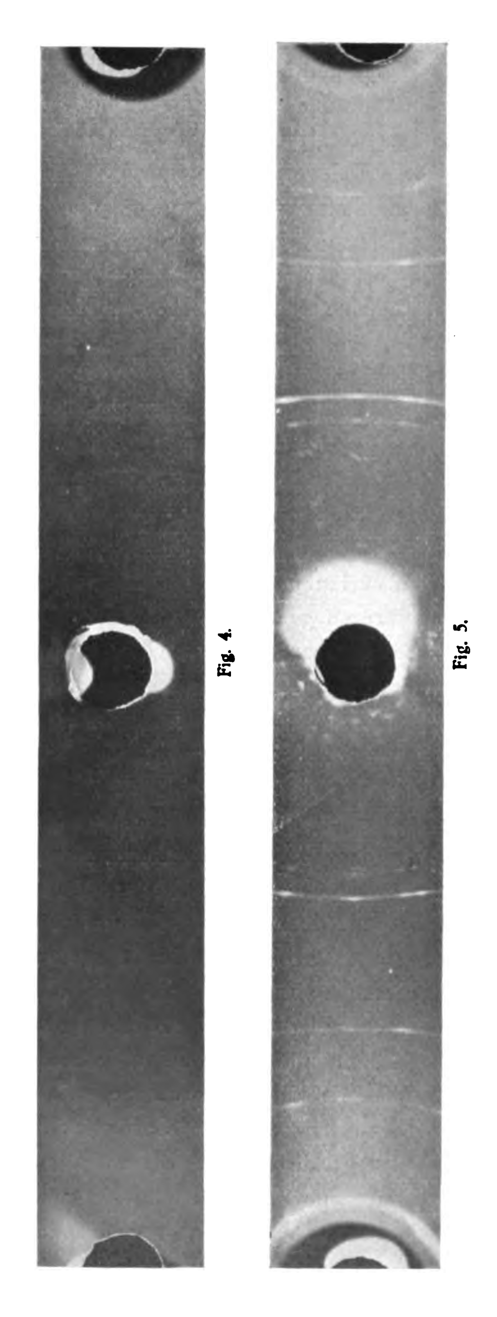


Fig. 4. Fig. 5.

# Beiträge zu den Systemen Eisen-Silicium, Eisen-Chrom, Eisen-Phosphor.

Von **Carl Kreutzer** in Düsseldorf.

Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 3. Februar 1928.)

**Der Einfluß der Elemente Si und Cr auf die $\alpha$-$\gamma$- und $\gamma$-$\delta$-Umwandlung des reinen Eisens wurde röntgenographisch untersucht. Die Debye-Scherrer-Aufnahmen an glühenden Stäbchen bis zu 1400° ergaben den direkten Übergang der $A_3$- in die $A_4$-Umwandlung. Oberhalb 2,5 % Si und 15 % Cr wurde keine $\gamma$- sondern nur die $\alpha$-Modifikation festgestellt. — Die Systeme Fe-Cr und Fe-P wurden bei Raumtemperatur auf ihre Gefügebestandteile hin untersucht.**

1. Die Umwandlungstemperaturen des reinen Eisens aus der $\alpha$- in die $\beta$-, $\gamma$- und $\delta$-Modifikation bei 750 bzw. 900 und 1400° erleiden bekanntlich durch Zusätze Veränderungen. Nur das $\alpha$-Eisen ist ferromagnetisch, es kann daher die $\alpha$-$\beta$-Umwandlung sehr scharf durch den Verlust der Magnetisierbarkeit festgestellt werden. Die zunächst verwendeten Methoden sind thermischer Art. Die Umwandlungswärmen haben Haltepunkte in der Abkühlungs- oder Erwärmungskurve, sogenannte Rekaleszenzerscheinungen zur Folge. Die begleitenden Veränderungen der Länge von Versuchsstäben ermöglichen dilatometrische Methoden. Außerdem geben chemische und metallographische Untersuchungen oft geeigneten Aufschluß.

Der Verlauf der Umwandlungsdiagramme der verschiedenen Legierungen ist mit solchen Verfahren in gewissen Bereichen gut festgestellt worden, jedoch nicht überall, da sich erfahrungsgemäß Schwierigkeiten einstellen. So verlaufen z. B. die Umwandlungen des Eisens schon bei verhältnismäßig geringen Beimengungen von Silicium, Chrom u. a. sehr träge, so daß die zugehörigen Temperaturen nur ungenau oder überhaupt nicht mehr bestimmt werden können. Hier bietet sich in der röntgenographischen Untersuchung ein willkommenes Mittel, das Material auf seine Modifikation zu untersuchen, wenigstens soweit es sich um die $\gamma$-Umwandlungen handelt, d. h. um die Frage, ob das Material in der $\gamma$- oder in einer der anderen Modifikationen vorliegt. Während nämlich die $\alpha$-, $\beta$- und $\delta$-Art des Eisens ein raumzentriertes kubisches Kristallgitter aufweisen, zeigt das $\gamma$-Eisen ein flächenzentriertes Gitter; es entsteht an ihm infolgedessen ein ganz anderes Beugungsspektrum als an den erstgenannten Modifikationen.

Die vorliegende Arbeit hat es sich zur Aufgabe gemacht, nach röntgenspektroskopischem Verfahren (Debye-Scherrer) den Verlauf der

Umwandlungsdiagramme an Eisenlegierungen mit Silicium und Chrom in bisher noch nicht bestimmten Gebieten festzulegen.

Es wurde mir diese eisentechnisch bedeutungsvolle Aufgabe von meinem verstorbenen hochverehrten Lehrer Prof. Dr.-Ing. Oberhoffer gestellt und im Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Aachen durchgeführt. Einen großen Teil der verwendeten Apparaturen verdankt das Physikalische Institut der Gewährung von Mitteln durch die Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft und die Helmholtzgesellschaft. Beiden sei der angelegentlichste Dank auch hier ausgesprochen.

2. Die verwendete Röntgenapparatur bestand aus folgenden Teilen: Hochspannungstransformator 5 kVAmp.; 60 kV der Hochspannungsgesellschaft Köln-Braunsfeld; rotierender Gleichrichter; Meßinstrumente für Primär- und Sekundärstrom (Siemens & Halske); zwei Metallröntgenröhren, a) Glühkathodenrohr, b) Hadding-Siegbahn-Ionenrohr (Dr. Leiss, Berlin-Steglitz); zwei Debye-Scherrer-Kameras mit Wasserkühlung; Rotationseinrichtung; Vorrichtung zum Glühen des untersuchten Drahtes im Gasstrom oder Hochvakuum; rotierende Ölpumpe (Siemens); zwei Quarzdiffusionspumpen für Röntgenrohr und Kamera; Pyrometer: Pyropto (Hartmann & Braun); Reguliervorrichtungen für Spannung und für Vakuum. Bezüglich der Wahl der Röntgenröhren bemerke ich, daß im allgemeinen dort, wo es nicht auf Sonderregelung von Strom und Spannung, sondern nur auf möglichst kurze Expositionszeiten ankommt, der Ionenröhre der Vorzug vor der Elektronenröhre zu geben ist. Abgesehen von der größeren Bequemlichkeit — bei Elektronenröhren ist das öfter erforderliche Erneuern des Glühdrahts umständlich — ist bei gleicher Milliamperezahl die Ausbeute besser — annähernd 1 : 2 —, weil nur hochgespannter Strom durch die Röhre fließt, obwohl bei der Ionenröhre dieser Strom nicht ausschließlich Elektronenstrom ist.

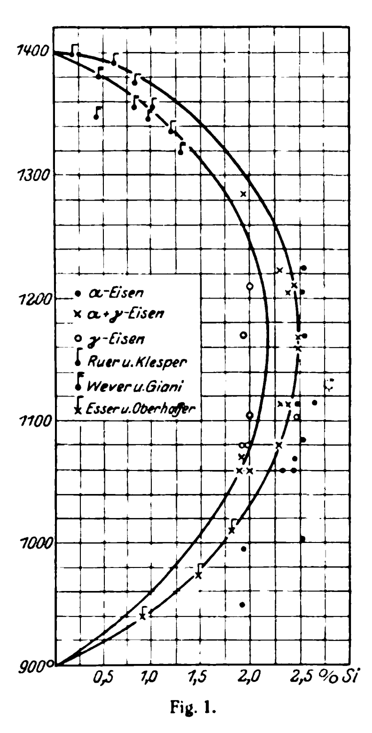


Fig. 1.



Fig. 2.

3. Die beiden verwendeten Debye-Scherrer-Kameras wurden nach eigenen Angaben von den feinmechanischen Werkstätten Dr. C. Leiss, Berlin-Steglitz, hergestellt. Sie ermöglichten Aufnahmen bei Glühtemperaturen bis zu 1500° C im Hochvakuum und im Gasstrom. Das erreichbare Vakuum beträgt einige $^1/_{10000}$ mm Hg.

4. Die Herstellung und chemische sowie metallographische Untersuchung der Legierungen führte ich im Eisenhüttenmännischen Institut der Aachener Hochschule aus. Durch die metallographische Untersuchung eines jeden Regulus wurde die gleichmäßige Verteilung des gelösten Mittels im Lösungsmittel festgestellt. Auf feinste Verteilung mußte aus Gründen der Genauigkeit größter Wert gelegt werden. Hierüber sind genauere Angaben in meiner Aachener Dissertation enthalten. Eine eingehendere Veröffentlichung wird in der Zeitschrift „Stahl und Eisen“ erfolgen. Die Legierungen wurden aus Elektrolyteisen und hochprozentigem Ferro-Silicium bzw. aluminothermischem Chrom in einem Molybdän-Vakuumofen erschmolzen. Die Phosphorlegierungen wurden im Hochfrequenzofen aus Elektrolyteisen und rotem Phosphor hergestellt. Die Reguli betrugen 100 g bei 30 mm Höhe.

5. Die röntgenspektroskopischen Untersuchungen. I. Eisen-Silicium. Während die $A_3$-Kurve eine steigende Tendenz mit wachsendem Siliciumgehalt besitzt *, fällt die $A_4$Kurve **. Beobachtungen nach den thermischen *** und dilatometrischen **** Methoden sind bis zu einem Silicium-

* F. Osmond, Iron and steel inst. **36**, 38, 1890; T. O. Arnold, ebenda **45**, 143, 1894; G. Charpy und Thénard, Rev. Met. **12**, 493, 1915.

** R. Ruer und R. Klesper, Ferrum 1913/14, S. 257; Th. Baker, Iron and steel inst. **64**, 312, 1903; Ruder, Iron and Trade Rev. **60**, 1400, 1917.

*** F. Wewer und P. Giani, Mitt. d. Kaiser Wilhelm-Instituts f. Eisenf. 1925/26, S. 59,

**** H. Esser und P. Oberhoffer, Stahl und Eisen 1926, S. 1291.

gehalt von 1,8 % Silicium ausgeführt worden. Über den weiteren Verlauf der Kurven nach höheren Prozentsätzen an Silicium sind verschiedene Vermutungen geäußert worden. Honda und Murakami* sowie Gontermann** nehmen an, daß mit steigendem Siliciumgehalt die $A_3$-Umwandlung weiter steigt, um bei 23 % Silicium und 1020° bzw. 16 % und 1020° in die Umwandlungslinie des gesättigten Mischkristalls + Fe Si $\rightleftharpoons$ $Fe_3Si_2$ einzulaufen. Oberhoffer stellte nach Versuchen mit Heger*** die Hypothese auf, daß die $A_3$- und $A_4$-Kurven ineinander übergehend ein abgeschnürtes $\gamma$-Gebiet einfassen, das bis zu 4 % Silicium reicht. Bei höheren Prozentgehalten würde danach überhaupt keine $\gamma$-Modifikation mehr auftreten. Die obengenannten thermischen und metallographischen Untersuchungen haben einen exakten experimentellen Beweis dieser Hypothese nicht erbringen können. Die in der vorliegenden Arbeit verwendete röntgenographische Methode hat zu dem Ziel geführt, die Oberhoffersche Annahme voll bestätigen und den Verlauf der $A_3A_4$-Grenzkurve genau festlegen können. Oberhalb 2,5 % Silicium tritt bei keiner Temperatur $\gamma$-Material auf. Geglüht wurde bei Vakuum in der Kamera, Glühen im Wasserstoff- oder Stickstoffstrom würde die Bildung von Verbindungen wie $SiH_4$ oder anderes mehr veranlassen, die die Oberfläche störend überziehen.

Tabelle 1. Röntgenographische Untersuchung.

| % Si | Temp. °C | Modifikation | % Si | Temp. °C | Modifikation |
|---|---|---|---|---|---|
| 1,93 | 950 | $\alpha$ | 2,41 | 1115 | $\alpha+\gamma$ |
| 1,93 | 995 | $\alpha$ | 2,41 | 1205 | $\alpha+\gamma$ |
| 1,93 | 1060 | $\alpha+\gamma$ | | | |
| 1,93 | 1070 | $\alpha+\gamma$ | 2,48 | 1070 | $\alpha$ |
| 1,93 | 1080 | $\alpha+\gamma$ | 2,48 | 1105 | $\gamma$ |
| 1,93 | 1285 | $\alpha+\gamma$ | 2,48 | 1115 | $\alpha$ |
| | | | 2,48 | 1160 | $\alpha+\gamma$ |
| 2,00 | 1060 | $\alpha+\gamma$ | 2,48 | 1170 | $\alpha+\gamma$ |
| 2,00 | 1080 | $\gamma$ | 2,48 | 1210 | $\alpha+\gamma$ |
| 2,00 | 1105 | $\alpha+\gamma$ | 2,56 | 1005 | $\alpha$ |
| 2,00 | 1210 | $\gamma$ | 2,56 | 1085 | $\alpha$ |
| | | | 2,56 | 1170 | $\alpha$ |
| 2,32 | 1060 | $\alpha$ | 2,56 | 1205 | ? |
| 2,32 | 1080 | $\alpha+\gamma$ | 2,56 | 1225 | $\alpha$ |
| 2,32 | 1115 | — | | | |
| 2,32 | 1225 | $\alpha+\gamma$ | 3,06 | 1035 | $\alpha$ |
| 2,32 | 1265 | ? | 3,06 | 1130 | $\alpha$ |

* K. Honda und T. Murakami, Sci. Rep. Tôhoku **12**, 257, 1924.
** W. Gontermann, ZS. f. anorg. Chem. **59**, 373, 1908.
*** P. Oberhoffer und H. Heger, Stahl und Eisen 1923, S. 1474.

In Tabelle 1 und den stark gezogenen Kurven der Fig. 1 sind die Ergebnisse dargestellt. Von gewissem Interesse ist ein hier nebenbei erhaltenes Resultat betr. Schärfe der Interferenzlinien von hochtemperierten Kristallen. Debye* hat die Frage theoretisch behandelt und kommt zu dem Ergebnis, daß die Linien ihre Schärfe behalten müssen. Zu dem entgegengesetzten Ergebnis gelangen Faxén**, sowie Brillouin*** und Waller****. Meine Glühaufnahmen — z. B. der 2,48 %igen Siliciumprobe bei 1115° (Fig. 2) — zeigen völlige Schärfe der Linien bzw. der Interferenzflecke ohne besonders bemerkbare diffuse Streustrahlung. Es würde dies zugunsten der Debyeschen Theorie sprechen.

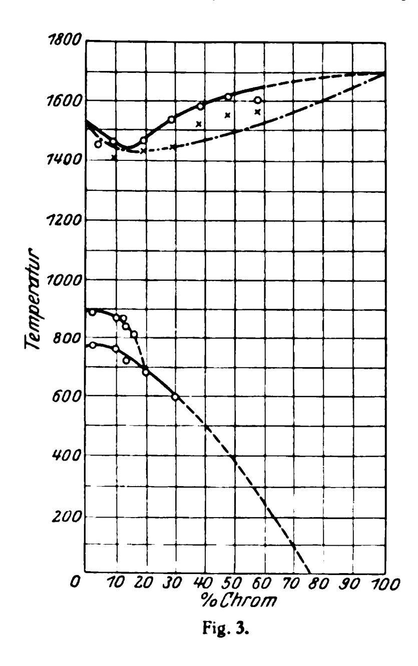


Fig. 3.

II. Eisen-Chrom. Im Gegensatz zu dem Verhalten der $A_3$-Kurve bei Eisen-Silicium fällt bei Eisen-Chrom die $A_3$-Umwandlungskurve mit steigendem Chromgehalt. Oberhoffer und Esser glaubten deshalb, hier ein Weiterfallen bis zur Vereinigung mit der $A_2$-Kurve annehmen zu sollen, etwa wie es der punktierte Kurvenast in Fig. 3 zeigt. Von der Einmündung der beiden Kurven an sollten beide gemeinsam verlaufen. Es müßte dann in allen Prozent-Temperaturgebieten oberhalb dieser Kurve die $\gamma$-Modifikation auftreten, insbesondere müßten die Spektrogramme oberhalb 75 % bereits bei gewöhnlicher Zimmertemperatur die $\gamma$-Konstitution zeigen.

Zur Entscheidung hierüber sowie der Frage nach der Ausbreitung des $\gamma$-Gebietes wurde von mir eine große Anzahl von Röntgenaufnahmen bei verschiedensten Prozentgehalten und Temperaturen angefertigt. Es stellte sich sehr bald eine Schwierigkeit heraus. Mit steigendem Chromgehalt wurden die Aufnahmen, für welche stets die günstigsten Bedingungen des

* P. Debye, Ann. d. Phys. **43**, 49, 1914.
** H. Faxén, Ann. d. Phys. **54**, 615, 1917.
*** Brillouin, Ann. de phys. **17**, 88, 1922.
**** I. Waller, Ann. d. Phys. **83**, 153, 1927.

Röntgenrohrs sowie Expositionsdauern ausgesucht wurden, immer flauer, d. h. die Linien nahmen an Intensität ab, und es trat eine allgemeine Schwärzung des Films immer mehr in den Vordergrund. Aufnahmen mit 84 und 96 % Chrom zeigten schließlich überhaupt keine Linien mehr. Die Ursache wurde in folgendem vermutet und gefunden: Die verwendete $K\alpha$-Eisenstrahlung hat eine Wellenlänge 1934 X-E., welche kürzer als die der Absorptionsgrenze 2067 X-E. des Chroms, aber länger als die 1739 X-E. des Eisens ist. Da an der Absorptionsgrenze die Absorption fast sprungweise zu bedeutendem Betrage ansteigt, absorbiert das Chrom die kurzwelligere Eisenstrahlung sehr erheblich, reflektiert sie kaum und wird von ihr kräftig zur Eigenstrahlung angeregt, welche den Film verschleiern muß. Die hiernach zu hegende Erwartung, daß die Benutzung einer Chrom-Antikathode die Linien chromreicher Gitter sehr viel besser würde hervortreten lassen, da die Chromstrahlung $K\alpha = 2287$ X-E. langwelliger als die Chromabsorptionsgrenze 2067 X-E. ist, erfüllte sich vollkommen. Mit primärer Chromstrahlung erhielt ich für alle Chromgehalte bis zum

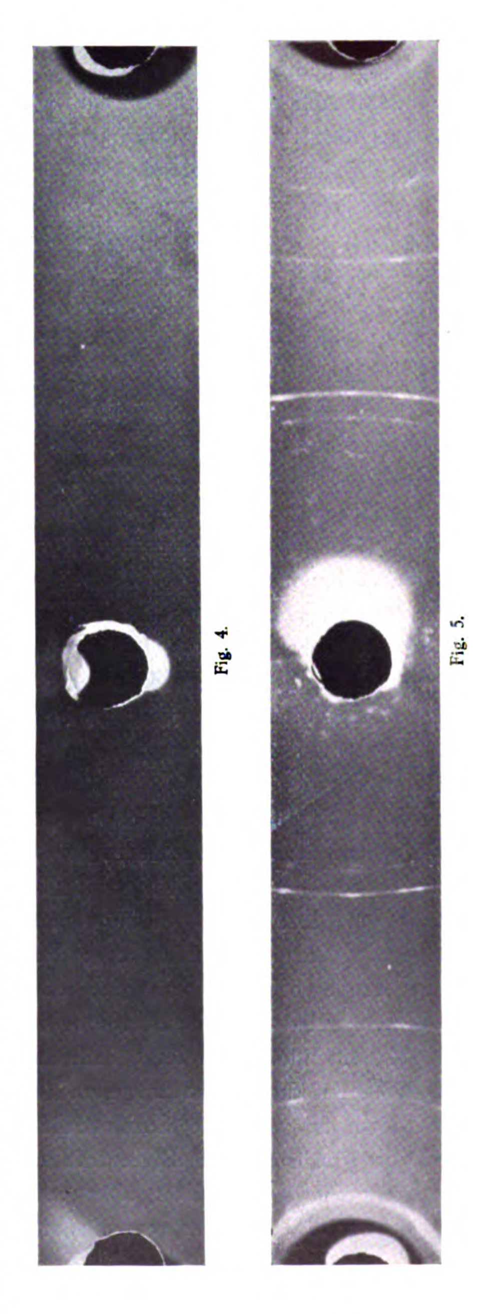


Fig. 4. Fig. 5.

reinen Chrom ausgezeichnete Linienaufnahmen auf klarem, durch Streustrahlung nicht getrübtem Hintergrund.

Fig. 4 und 5 zeigen Reproduktionen von Aufnahmen mit Eisen- und Chromstrahlung an einer Probe mit 84 % Chromgehalt.

Das Resultat aller Aufnahmen bei gewöhnlicher Temperatur ist das gleiche, durchweg $\alpha$-Typ.

An einer Lösung zweier Komponenten $A$ und $B$ gleichen Gittertypus ist zu erwarten, daß ein stetiger Übergang des Gitters der einen in das der anderen Gitterkonstante erfolgt. Nun haben aber Eisen und Chrom, beide vom kubisch raumzentrierten Typus, eine fast identische Gitterkonstante, Eisen = 2,86 Å, Chrom = 2,87 Å. Die beiden Werte liegen so nahe, daß die Debye-Aufnahmen eine Trennung der den beiden Gittern entsprechenden Linien nur sehr schwer zuließen. Entschieden wurde aber hierdurch, daß der Verlauf der $A_3$-Umwandlungskurve nicht gemäß der Esserschen Vermutung in den der $A_2$-Umwandlung übergeht, sondern irgendwo nach höheren Temperaturen abbiegen muß. Sonst hätten die Aufnahmen über 75 % Chrom das $\gamma$-Gitter zeigen müssen. Um den Verlauf nunmehr genau festzulegen, wurden Aufnahmen bei höheren Temperaturen gemacht.

Bevor über diese berichtet wird, soll noch ein weiteres Ergebnis der parallel angefertigten Aufnahmen mit Eisen- und Chromstrahlung besprochen werden, das auf die Mischbarkeit der beiden Komponenten ein interessantes Streiflicht wirft. Während die meisten Autoren die im Hinblick auf die fast identischen Gitter von Eisen und Chrom als wahrscheinlich anzusehende vollkommene Löslichkeit der beiden Komponenten in allen Verhältnissen annehmen, glaubt Jänecke*, daß nur verhältnismäßig wenig Chrom in Eisen sowie Eisen in Chrom unter Bildung eines Eutektikums löslich ist. Eine eigentümliche Verschiedenheit der mit Eisen- bzw. Chromstrahlung hergestellten Aufnahmen mit ein und derselben Probe besteht darin, daß die Aufnahme an einer Probe mit 84 % Chromgehalt mit Eisenstrahlung sehr feine, gleichmäßige, auf feinstes Korn hindeutende Linien zeigt, während Chromstrahlung durch Reflexion an groben Kristalliten stark gepunktete Linien ergab. Wie oben ausgeführt wurde, wird die Chromstrahlung am Eisen- und Chromgitter reflektiert, während die Eisenstrahlung nur vom Eisengitter zurückgeworfen, vom Chromgitter aber unter Erregung von Streustrahlung absorbiert wird. Aus der verschiedenartigen Reflexion der Chrom- oder

* E. Jänecke, ZS. f. Elektrochem. **23**, 49, 1917.

Eisenstrahlung an Legierungen mit gleichen chemischen Zusammensetzungen ist eventuell zu schließen, daß die Probe aus zwei Bestandteilen besteht, einer chromarmen Lösung von Chrom in Eisen, welche feines Gefüge besitzt, und einer chromreichen Lösung von Eisen in Chrom, die in gröbere Kristallite koaguliert ist. Längeres Glühen der Probe ergab auch ein Rekristallisieren der ersteren Substanz, die daran zu erkennen war, daß dann auch bei Aufnahmen mit Eisenstrahlung Flecke in den Linien auftraten, aber andere als bei der Aufnahme mit Chromstrahlung. Für die verschiedenartige Reflexion der Chrom- oder Eisenstrahlung an gleichen Legierungen kann aber auch eine andere Deutung gegeben werden. Nimmt man an, daß die im hochprozentigen Chrommischkristall gelösten Eisenatome regellos verteilt sind, so wird der einfallende Röntgenstrahl an diesen zwar reflektiert, die Intensität des reflektierten Strahles aber bedeutend geschwächt. Mit zunehmenden Chrom- und abnehmenden Eisenatomen nimmt damit die Linienintensität und die Intensität der Interferenzpunkte auf den Linien ab. Möglich ist, daß sich dann auf den schwachen Linien die Punkte nicht mehr abheben. In diesem Falle würde die obengenannte Erscheinung nicht mehr im Sinne einer Löslichkeitslücke im festen Zustand zu deuten sein.

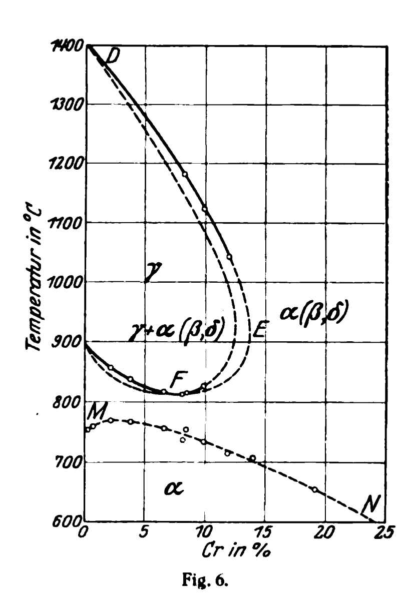


Fig. 6.

Die hier aufgeworfene Frage, ob Eisen und Chrom eine ununterbrochene Mischkristallreihe bilden*, oder ob im festen Zustand eine Löslichkeitslücke besteht, wird zweckdienlich durch genauere spektrale Methoden, welche die eventuelle Gitterveränderung ermitteln, nachgeprüft. Die Aufnahmen bei höheren Temperaturen ergaben einen Verlauf der Grenzkurve des $\gamma$-Gebietes, welcher wie bei Eisen-Silicium das letztere abschnürt. Das $\gamma$-Gebiet erstreckt sich bis zu einem Chromgehalt von 15 %. In der Nähe dieses Gehaltes wurden die Versuche gehäuft und

* W. Treitschke und G. Tammann, ZS. f. anorg. Chem. **55**, 402, 1907; Ph. Monnartz, Met. 8, 161, 193, 1911; E. Pakulla, Diss. Aachen 1923; A. von Vegesack, ZS. f. anorg. Chem. **154**, 30, 1926.

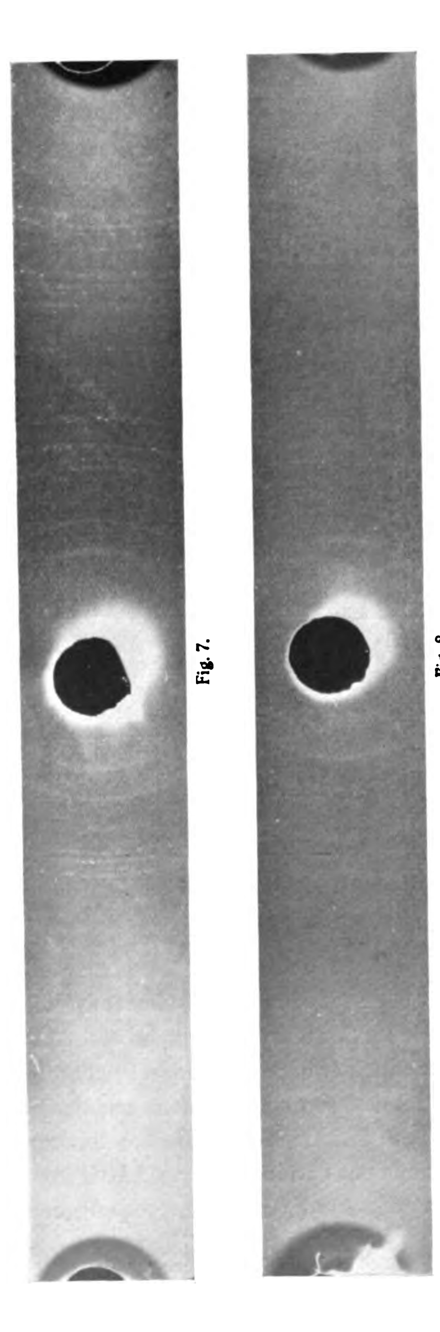

Fig. 7.

Fig. 8.

an einer großen Anzahl von Proben naheliegender Gehalte Aufnahmen hergestellt. Oberhalb 14,77 % Chrom tritt bei keiner Temperatur mehr die $\gamma$-Modifikation auf. Diese Annahme des abgeschnürten $\gamma$-Gebietes im Diagramm Eisen-Chrom wurde von Oberhoffer und Esser* durch thermische Analyse nachgeprüft und bestätigt (vgl. Fig. 6). Die fehlende Grenzlage wurde durch obige röntgenographischen Versuche bei ungefähr 15 % Chrom ermittelt. Infolge Verdampfung des Chroms bei den betreffenden Temperaturen war es nicht möglich, den genauen Verlauf der $\alpha$-$\gamma$- bzw. $\gamma$-$\delta$-Umwandlungslinien festzulegen, wie es beim System Eisen-Silicium geschah.

III. Eisen-Phosphor. Zur Untersuchung des Systems Eisen-Phosphor wurde eine große Zahl Legierungen bis zu einem Prozentgehalt von 27,11 % Phosphor hergestellt. Infolge der stark zunehmenden Sprödigkeit der Materialien mit steigendem Phosphorgehalt mußten die Legierungen mit mehr als 1 % Phosphor in Pulverform untersucht werden. In Übereinstimmung mit Stead** wurde festgestellt, daß Eisen Phosphor bis 1,7 % unter Bildung von Mischkristallen löst. Oberhalb

* P. Oberhoffer und H. Esser, Stahl und Eisen 1927, Heft 46.

** J. E. Stead, Iron and steel 58, 60, 1900.

2 % Phosphor werden neben den Linien des Mischkristalles neue Linien des $Fe_3P$ sichtbar. Mit steigendem Gehalt an Phosphor wächst die Intensität dieser neuen Linien, während die Intensität der Interferenzlinien des Mischkristalles abnimmt. Bei 15 % Phosphor sind nur die Interferenzlinien der chemischen Verbindung $Fe_3P$ (Fig. 7) erkennbar. Durch Ausmessung kleiner Kristalle wurde festgestellt, daß die Symmetrieklasse der chemischen Verbindung $Fe_3P$ die tetragonale sphenoidische Hemiedrie ist. Jedoch besteht auch die Möglichkeit der holoedrischen Ausbildung. Das Achsenverhältnis beträgt $a : c = 1 : 0{,}3482$*.

Als weiterer Komponent wurde bei 21,27 % Phosphor die chemische Verbindung $Fe_2P$ bestätigt (Fig. 8). Aus der Ähnlichkeit in der Zahl und Anordnung der Interferenzlinien wurde der Schluß gezogen, daß $Fe_2P$ und $Fe_3P$ im gleichen System kristallisieren.

Legierungen mit mehr als 21 % Phosphor geben im Spektrogramm neben den Linien der chemischen Verbindung $Fe_2P$ erneut Linien eines weiteren Komponenten an, dessen Konzentration und chemische Konstitution bisher unbekannt ist. Die Existenz dieses neuen Komponenten wird auch von Haughton** angegeben.

Zusammenfassung. Die durchgeführten Untersuchungen haben Beiträge zu den Diagrammen Eisen-Silicium, Eisen-Chrom und Eisen-Phosphor gebracht.

Es wurde der Einfluß des Siliciums und des Chroms auf die $A_3$- bzw. $A_4$-Umwandlung untersucht. Neben der Verschiebung dieser Umwandlungspunkte durch den Legierungszusatz galt es, den bisher fehlenden Beweis der Oberhofferschen Hypothese über die Abschnürung des $\gamma$-Gebietes — d. h. den Übergang der $A_3$- in die $A_4$-Umwandlung — zu erbringen.

Beim System Eisen-Silicium konnte gezeigt werden, daß Legierungen bis zu einem Gehalt von 2,2 % Silicium bei der Erhitzung von der $\alpha$- in die $\delta$-Phase das $\gamma$-Gebiet durchlaufen. Legierungen im Bereich von 2,2 bis 2,5 % Silicium durchlaufen bei der Überführung in die $\delta$-Modifikation nicht das $\gamma$-Gebiet, sondern ein Intervall, in dem $\alpha$- + $\gamma$-Eisen nebeneinander bestehen. Alle Legierungen mit mehr als 2,5 % Silicium gehen direkt von dem $\alpha$- in den $\delta$-Zustand über. Durch diese Versuche wurde der Beweis erbracht, daß die steigende $A_3$-Linie

* Herrn Bergassessor Dr.-Ing. Ehrenberg vom Mineral. Inst. d. Techn. Hochsch. Aachen sei auch an dieser Stelle für die Ausmessung bestens gedankt.

** T. L. Haughton, Stahl und Eisen 1927, Heft 35 und 47.



mit der fallenden $A_4$-Linie zusammen ein abgeschnürtes $\gamma$-Gebiet bilden, dessen innere Grenzkonzentration bei 2,2, die äußere bei 2,5% Silicium liegt.

Frühere Untersuchungen über den Einfluß des Chromzusatzes auf die $A_3$- bzw. $A_4$-Umwandlung des reinen Eisens hatten ergeben, daß die $A_3$-Umwandlung nicht in die $A_2$-Umwandlung überging. Es wurde die Annahme gemacht, daß auch im System Eisen-Chrom der Chromzusatz nach anfänglichem Fallen ein Ansteigen der $A_3$-Kurve zur Folge habe, und daß die steigende $A_3$-Umwandlung zusammen mit der fallenden $A_4$-Umwandlung ein abgeschnürtes $\gamma$-Gebiet bildete. Diese Annahme wurde bestätigt und weiter festgestellt, daß die Grenzlage dieses abgeschnürten $\gamma$-Gebietes im Diagramm Eisen-Chrom zu 15% Chrom experimentell bestimmt wurde.

Bei der Untersuchung des Systems Eisen-Chrom bei Raumtemperatur mit Eisen- bzw. Chromstrahlen ergab sich, daß Eisen und Chrom keine chemische Verbindung miteinander eingehen. Jedoch konnte nicht einwandfrei nachgewiesen werden, daß Eisen und Chrom eine ununterbrochene Mischkristallreihe bilden. Die hier beobachtete Verschiedenheit der Aufnahmen einer Legierung mit Eisen- oder Chromstrahlen und die daran geknüpfte Vermutung einer eventuell begrenzten Löslichkeit im festen Zustand, ist zweckdienlich durch eine genauere spektroanalytische Methode, auf eine Gitterveränderung bzw. auf ein Nebeneinanderbestehen der Eisen- und Chromgitter hin zu prüfen.

Die röntgenographische Untersuchung des Systems Eisen-Phosphor bei Raumtemperatur bestätigt folgende Komponenten:

Bei 1,7% Phosphor gesättigter Mischkristall,<br>
bei 15,58% Phosphor die chemische Verbindung $Fe_3P$,<br>
bei 21,5% Phosphor die chemische Verbindung $Fe_2P$,<br>
oberh. 21,5% Phosphor die bisher unbekannte chem. Verbindung.

Meinen Lehrern, dem verstorbenen Prof. Dr.-Ing. Oberhoffer sowie Herrn Prof. Dr. Starke, danke ich für Anregung und mannigfache Förderung der Arbeit. Ebenso sage ich Herrn Privatdozent Dr. Kirschbaum für vielfache wertvolle Ratschläge meinen verbindlichsten Dank.

Aachen, Eisenhüttenm. u. Phys. Inst. d. Techn. Hochsch., Jan. 1928.



# Röntgenographische Untersuchungen über die Struktur der Oxyde des Eisens *.

Von **H. Groebler** in Aachen.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 1. Februar 1928.)

Beiträge zur Klärung der Frage nach der Struktur der Oxyde des Eisens zwischen den Stufen $Fe_3O_4$, FeO und Fe.

Im Rahmen einer ausgedehnteren, von Herrn Prof. Dr. Oberhoffer angeregten hüttenmännisch-chemischen Untersuchung über die Oxyde des Eisens, insbesondere des Eisenoxyduls, habe ich im Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Aachen an einer größeren Reihe von Präparaten eigener Herstellung röntgenspektroskopische Strukturbestimmungen nach dem Debye-Scherrer-Verfahren ausgeführt, zum Zwecke von Aufschlüssen über die Frage nach dem Auftreten fester Lösungen besonders zwischen Eisenoxyduloxyd (Magnetit) $Fe_3O_4$ und Eisenoxydul FeO, sowie zwischen FeO und reinem Eisen. Über die Ergebnisse dieser Untersuchung

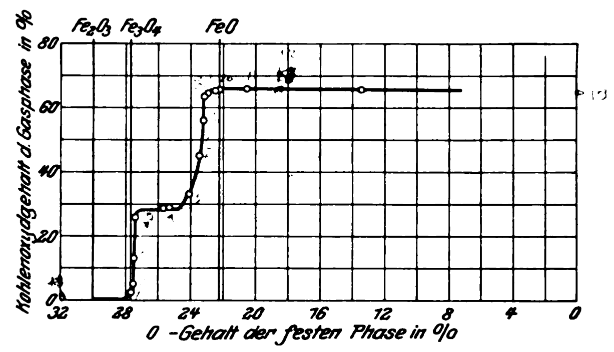



Fig. 1. Abhängigkeit des Sauerstoffgehaltes in der festen Phase vom Kohlenoxydgehalt in der Gasphase beim isothermen Abbau von Eisenoxyd bei 800°.

sei hier kurz berichtet, indem ich in bezug auf die Darstellung der Proben, insbesondere auch des schwer zu gewinnenden reinen Oxyduls, sowie auf deren Analyse und die Verfahren zur Auslösung des Eisens aus Gemischen mit Oxydul auf die zitierte Veröffentlichung verweise. Durch die Herstellung und Analyse von Präparaten verschiedenen Sauerstoffgehalts mittels Reduktion von Eisenoxyd ($Fe_2O_3$) in Atmosphären von Kohlenoxyd —Kohlensäure variabler Mischung bei 800° wurde die für diese Temperatur

* Auszug aus der Aachener Dissertation 1927: Beiträge zur Untersuchung der Oxyde des Eisens, besonders des Eisenoxyduls. Erschienen in Stahl und Eisen **47**, 1984, 1927.



gültige Abbaukurve (Fig. 1) aufgenommen. In Übereinstimmung mit der neueren Auffassung ergeben die Versuche, daß im Eisenoxydfeld des Baur-Glässner-Diagramms Gemische von Eisenoxyduloxyd und Eisenoxydul vorhanden sind, deren Gehalt an Eisenoxyduloxyd mit steigendem Kohlenoxydgehalt abnimmt. Wird die obere Gleichgewichtslinie überschritten, so erfolgt sofort Eisenabscheidung in größeren Mengen. Nach den vorliegenden Versuchen ist diese Linie bei 800° durch einen Kohlenoxydgehalt von 66,0 % bestimmt.

Die Darstellung von vollkommen reinem Eisenoxydul gelang infolge nicht ganz zu vermeidender Temperaturschwankungen des Ofens nur bis zu einem Erzeugnis von 99,3 % FeO und 0,7 % $Fe_3O_4$. Bei größeren Einwagen, von etwa 6 g $Fe_2O_3$, ließ sich dieser Reinheitsgrad nicht mehr einhalten, da sich bei der entsprechend längeren Reduktionszeit von 8 bis 10 Stunden die Temperaturschwankungen entsprechend ungünstiger auswirkten. Die besten Werte lagen hier bei 95 % FeO, der Rest war neben Eisenoxyduloxyd auch metallisches Eisen. Es wird von der Genauigkeit der Gaseinstellung und Erhaltung der entsprechenden Temperatur abhängen, den Reinheitsgrad des Eisenoxyduls zu steigern.

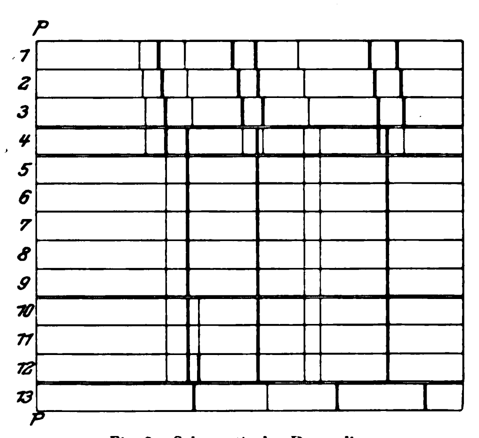


Fig. 2. Schematische Darstellung der Debye-Scherrer-Schaubilder der Abbaustoffe aus Tabelle 1. P—P: Durchstich des Primärstrahls.

Ein anderer Weg, reines Eisenoxydul durch Auslösen des Eisens aus den oberhalb der oberen Gleichgewichtslinie der Fig. 1 erhaltenen Fe-FeO-Gemischen zu erhalten, führte nicht zu besseren Ergebnissen.

Die Kristallgitteraufnahmen wurden an den in der hier vorangehenden Arbeit von C. Kreutzer genannten Apparaturen gemacht, deren Beschaffung zum großen Teil durch die Unterstützung der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft sowie der Helmholtzgesellschaft dem Physikalischen Institut ermöglicht worden ist. Verwendet wurde eine Elektronenröhre aus Metall mit Eisenantikathode, Betriebsspannung 20 kV, Stromstärke 8 mA. Die gepulverte Probe wurde mit Kollodium an einen Garnfaden geheftet und ergab so einfach zu handhabende Stäbchen. Tabelle 1 gibt die Zusammensetzung und Fig. 2 die schematische Wieder-

gabe der Spektrogramme der verwendeten Präparate. Die Proben 1 bis 3 mit Gehalten bis rund 5 % FeO zeigen das reine Magnetitgitter des $Fe_3O_4$, wobei die erhebliche Dehnung der Interferenzen auf feste Lösung des FeO im $Fe_3O_4$, also auf Mischkristallbildung schließen läßt.

In Probe 4, auf der mittleren Wagerechten der Abbaukurve gelegen, treten zu den Linien des Mischkristalls neue Linien hinzu, die sich bei den weiteren Aufnahmen als Linien des Eisenoxyduls aufweisen. Diese sind in den auf dem mittleren S-förmigen Teile der Abbaukurve gelegenen Präparaten Nr. 5 bis 9 allein vorhanden. Die Proben 10 bis 12, auf der oberen horizontalen Gleichgewichtslinie des Abbaudiagramms gelegen, zeigen außerdem, durch gelöstes Eisenoxydul ein wenig nach außen verschoben, die intensivste Beugungslinie des reinen Eisens. Die Lage der Linien des α-Eisengitters zeigt Probe 13, Elektrolyteisen. In Fig. 3 und 4, füge ich als Beispiele je eine Aufnahme an Probe 2 und 9 der Arbeit bei, die diese Magnetit- bzw. Eisenoxydulgitterlinien zeigen.

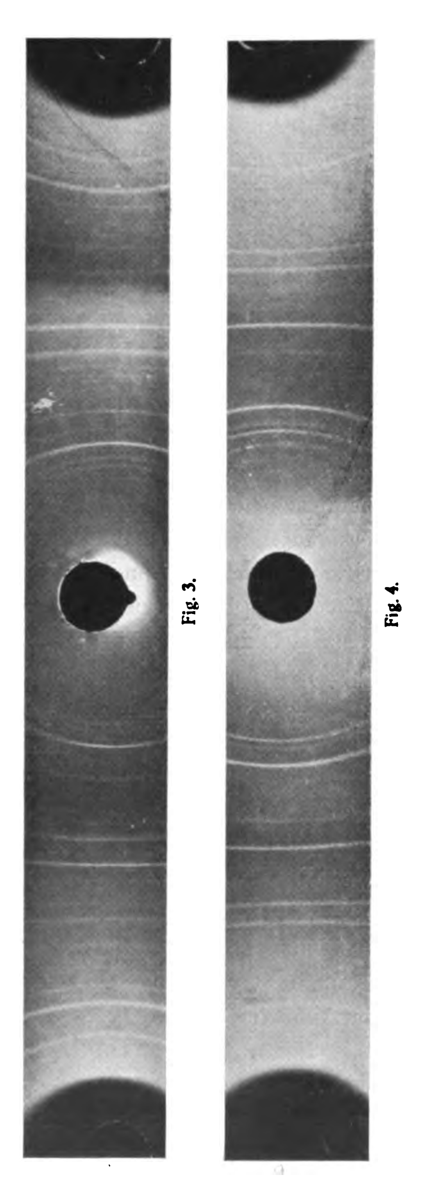


Fig. 3. Fig. 4.

Aus der schematischen Darstellung der Fig. 2 ergibt sich deutlich folgendes Ergebnis: Bei einer Reduktionstemperatur von 800° kann das Eisenoxyduloxyd höchstens 5 % Eisenoxydul in fester Lösung enthalten. Oberhalb dieses Prozentsatzes tritt das Oxydul frei als zweite, feste Phase auf, bis bei einem Gehalt von etwa 39 % $Fe_3O_4$ das Magnetitgitter verschwindet und bis zum reinen Eisenoxydul das Eisenoxydulgitter unver-

Tabelle 1. Zusammensetzung der zu den Röntgenaufnahmen (Fig. 2) benutzten Abbaustoffe.

| Nr. | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Sauerstoffgehalt in % | 27,61 | 27,51 | 27,40 | 25,35 | 24,05 | 23,45 | 23,20 |
| $Fe_3O_4$ in % | 99,3 | 97,4 | 95,4 | 58,0 | 31,9 | 21,4 | 18,0 |
| FeO in % | 0,7 | 2,6 | 4,6 | 42,0 | 68,1 | 78,6 | 82,0 |
| Fe in % | — | — | — | — | — | — | — |

| Nr. | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Sauerstoffgehalt in % | 23,17 | 22,90 | 22,01 | 20,54 | 18,45 | 0,0 |
| $Fe_3O_4$ in % | 16,8 | 11,2 | 0,7 | — | — | — |
| FeO in % | 83,2 | 88,8 | 97,8 | 92,2 | 85,4 | — |
| Fe in % | — | — | 1,5 | 7,8 | 14.6 | 100,0 |

ändert besteht. In diesem Abschnitt zeigt die Abbaukurve des Eisenoxyds eine kontinuierliche S-förmige Krümmung, die auf die Bildung von fester Lösung schließen läßt, zunächst ein Widerspruch gegenüber dem Ergebnis der Röntgenogramme. Es liegt aber hier nahe, die Annahme von Hüttig heranzuziehen, nach der in einem Kristallgitter unter Umständen Gitterbestandteile frei vagabundieren können. Sein Beispiel der Oxyde des Urans zwischen Urandioxyd und Uranoxyd dürfte in den Oxyden des Eisens zwischen Eisenoxyduloxyd und Eisenoxydul einen bemerkenswerten Vergleich finden. Eisenoxydul würde hiernach bis zu etwa 39 % $Fe_3O_4$ in sein Gitter aufnehmen können, ohne daß dieses nach Struktur oder Größe verändert wird, indem der überschüssige Sauerstoff frei im Gitter vagabundiert, wobei er röntgenographisch nicht nachgewiesen werden kann.

Die Löslichkeit des Eisens in Eisenoxydul kann, entgegen anderweitig hierüber geäußerten Ansichten *, wenn überhaupt vorhanden, nur sehr gering sein, denn die Röntgenogramme der Präparate Nr. 10 bis 12 weisen keine Verschiebung der Eisenoxydullinien auf. Dagegen tritt hier die stärkste Linie der festen Lösung des Eisenoxyduls in Eisen in Erscheinung und hat in allen Präparaten gleiche Abstände. Sie zeigt eine geringe Verschiebung gegenüber der stärksten Linie des reinen Eisens in Aufnahme 13.

Herrn Professor Dr. Starke bin ich für die freundliche Überlassung der Apparaturen und das der Arbeit entgegengebrachte Interesse zu angelegentlichstem Dank verpflichtet.

Aachen, Eisenhüttenm. u. Physik. Institut der Techn. Hochschule.

* A. Matsubara, Trans. Amer. Inst. Min. Met.; Eng. **67**, 3, 1922; E. D. Eastman und U. R. Evans, Journ. Amer. Chem. Soc. **44**, 975, 1922.

# Zur Theorie des Verbrennungsprozesses.

Von N. Semenoff in Leningrad.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 27. Februar 1928.)

Arrhenius hat gezeigt, daß zwei Moleküle $A$ und $B$ bei weitem nicht bei jedem Zusammenstoß reagieren. Zur Reaktion ist es notwendig, daß mindestens ein Molekül sich in einem besonderen aktiven Zustand befinde, welcher durch eine gewisse, überschüssige Energie $E$ charakterisiert wird. Die Anzahl der aktiven Moleküle $A$ wird durch das Boltzmannsche Gesetz $n_{A'} = n_A e^{-\frac{E}{kT}}$ festgestellt. Weiter werden wir die auf die Volumeneinheit bezogene Anzahl der Moleküle $A'$, $A$ und $B$ durch $a'$, $a$ und $b$ bezeichnen.

Die Geschwindigkeit ($w$) der Reaktion wird durch die Anzahl der Zusammenstöße der Moleküle $A'$ und $B$ bestimmt, d. h.

$$w = \sqrt{2}\,\pi\sigma^2 u b a' = Zab e^{-\frac{E}{RT}}.$$

Wenn $A$ und $B$ identisch sind (z. B. bei der Reaktion $2\,Cl_2O = 2\,Cl_2 + O_2$), wird $w = Za^2 e^{-\frac{E}{RT}}$.

Die Geschwindigkeit der Reaktion wächst also sehr schnell mit der Temperatur gemäß $e^{-E/RT}$. Eine Gesetzmäßigkeit dieser Art wird mit großer Genauigkeit beim Experiment beobachtet, gleichgültig ob die Reaktion in Flüssigkeiten oder in Gasen stattfindet.

Die Geschwindigkeitsgleichung von Arrhenius gilt für eine primär einsetzende chemische Reaktion. Für den Gesamtverlauf derselben ist jedoch sehr oft nicht der Primärvorgang maßgebend, sondern er wirkt auslösend: die im Primärvorgang freiwerdende Energie regt das Reaktionsgemisch zur erhöhten, die primäre Umsetzung weit übertreffenden Reaktionsgeschwindigkeit an. Dies kann entweder durch diffuse Übertragung der Reaktionsenergie als Erwärmung erfolgen, oder unter Erzeugung bestimmter neuer Reaktionen durch Auslösen der Reaktionsträger, nach Art von Kettenreaktionen, wie sie zuerst von M. Bodenstein* zur Deutung der photochemischen HCl-Bildung angenommen worden sind.

Als Folge primärer Umsetzung ist auch der Fall zu betrachten, wenn ein Gasgemisch zur Explosion gelangt: hier kommt es zu einer unbegrenzten Steigerung des Reaktionsvermögens.

* ZS. f. Elektrochem. 22, 202, 1916.

um die Wirkung der Erwärmung oder auch um eine Kombination von Erwärmung mit Kettenreaktionen handeln (Fall 1), daneben ist aber auch der Fall denkbar, daß die Explosion ohne Rücksicht auf etwaige Erwärmung lediglich im Wege einer Kettenreaktion verläuft, welche die Reaktionsgeschwindigkeit unbegrenzt steigert (Fall 2).

Der Fall 1 ist vielfach besprochen worden*. Die vorliegende Arbeit versucht eine quantitative Theorie für die Bedingung solcher Wärmeexplosionen zu geben. Der Fall 2 ist in der Arbeit von Christiansen und Kramers** angedeutet worden. Er kann dann eintreten, wenn auf ein primär umgesetztes Molekül mehr als ein aktivierender Bestandteil entsteht. Ein Beispiel für diesen Fall scheint die Verbrennung von P in $O_2$ zu liefern***, auch die Verbrennung von S in $O_2$, über die wir demnächst berichten werden, schließt sich hier an. Auch für diesen Fall 2 sowie für die Übergänge zwischen den beiden Fällen sollen in der Folge Bedingungen und Verlauf formelmäßig dargestellt werden.

Fall 1: Wir haben ein Gemisch von Molekülen $A$ und $B$. Die bei der Reaktion der Moleküle $A$ und $B$ sich entwickelnde Wärme betrage $Q$ Kalorien pro Mol. Dann wird die sich in der Sekunde entwickelnde Wärmemenge

$$q_1 = \frac{Q\,V}{N} = \frac{Z\,Q\,a\,b}{N}\,e^{-\frac{E}{RT}}\,V = \frac{A\,Q}{N}\,e^{-\frac{E}{RT}}\,a\,b\,V = B\,e^{-\frac{E}{RT}}\,a\,b$$

sein. Hier ist $N$ die Avogadrosche Zahl, $V$ der Rauminhalt des Gefäßes. Wenn die Wände des Gefäßes sich auf einer Temperatur $T_0$ befinden, so ist die Menge der an die Wände pro Sekunde abgegebenen Wärme in erster Annäherung $q_2 = x(T - T_0)$, wo $x$ ein gewisser konstanter Koeffizient ist.

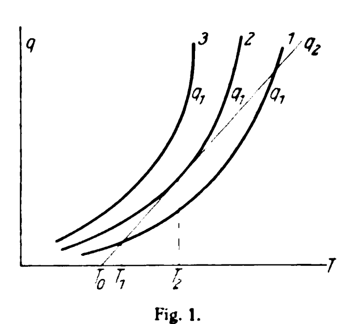


Fig. 1.

In der Fig. 1 sind $q_1$ und $q_2$ in Abhängigkeit von der Temperatur $T$ des Gases aufgetragen. Die drei $q_1$-Kurven 1, 2 und 3 beziehen sich auf verschiedene Werte des Produktes $ab$.

Wir wollen zuerst den Fall der Kurve 1 untersuchen. Es sei die Temperatur des Reaktionsgemisches im Augenblick des Einlassens ins Gefäß gleich $T_0$. In diesem Moment ist $q_1 > q_2$ und folglich beginnt das Gas infolge der

* W. Nernst, Theoretische Chemie 1921, S. 755.

** ZS. f. phys. Chem. **104**, 451, 1923.

*** ZS. f. Phys. **39**, 517, 1926; **46**, 109, 1927.

Reaktion sich zu erwärmen. Im Laufe der Erwärmung nimmt der Unterschied zwischen $q_1$ und $q_2$ ab, und bei einer gewissen Temperatur wird $q_1 = q_2$. Eine weitere Erwärmung ist unmöglich, weil dabei $q_1$ kleiner als $q_2$ würde. Also wird sich das Gas in diesem Falle bis zur Temperatur $T_1$ erhitzen, wobei die ganze Zeit eine langsame, den Formeln von Arrhenius entsprechende Reaktion vor sich gehen wird.

Nehmen wir nun den Fall der Kurve 3. In diesem Falle liegt die Kurve $q_1$ oberhalb der Geraden $q_2$ und es wird deshalb die Erwärmung mit der Zeit wachsen, und folglich wird, laut Arrhenius' Formel, die Geschwindigkeit der Reaktion automatisch zunehmen, was zu einer Explosion führen muß. Der Übergang aus dem Gebiet der stationären Reaktion in das Gebiet der Explosion wird durch Kurve 2 dargestellt, die die Gerade $q_2$ in einem Punkte berührt. Mathematisch lautet die Bedingung hierfür folgendermaßen:

$$q_1(T_2) = q_2(T_2), \left(\frac{dq_1}{dT}\right)_{T_2} = \left(\frac{dq_2}{dT}\right)_{T_2} \text{ oder } \begin{aligned} Babe^{-\frac{E}{RT_2}} &= x(T_2 - T_0) \quad (1) \\ Babe^{-\frac{E}{RT_2}} &= \frac{xRT_2^2}{E}. \quad (2) \end{aligned}$$

Aus diesen beiden Gleichungen eliminieren wir

$$T_2 = \frac{E}{2R}\left(1 - \sqrt{1 - \frac{4RT_0}{E}}\right).$$

Die Größe $\frac{4RT_0}{E}$ ist für alle interessierten Fälle klein ($R = 2$, $T_0 = 500$ bis $1000^0$, $E = 30000$ bis $100000$), folglich $T_2 = T_0\left(1 - \frac{RT_0}{E}\right)$.

Setzen wir das in die Gleichung (2) ein, so erhalten wir:

$$Babe^{-\frac{E}{RT_0}+1} = \frac{xRT_0^2}{E} = 2{,}8\, Babe^{-\frac{E}{RT_0}}.$$

Wenn $n$ die gesamte Zahl der Moleküle des Gemisches ist, so ist

$$a = \gamma n,\ b = (1-\gamma) n \text{ und } 2{,}8\, B\,(1-\gamma)\,\gamma n^2 e^{-\frac{E}{RT_0}} = x\frac{RT_0^2}{E}. \quad (3)$$

Nehmen wir an, daß $n = \frac{n_0 \delta}{\delta_0}$ sei, wo $n_0$ und $\delta_0$ die Zahl der Moleküle und die Dichte des Gases bei $0^0$ und 760 mm Druck sind, so wird

$$n_0^2\, 2{,}8\, B\,(1-\gamma)\gamma\left(\frac{\delta}{\delta_0}\right)^2 e^{-\frac{E}{RT_0}} = C\left(\frac{\delta}{\delta_0}\right)^2 e^{-\frac{E}{RT_0}} = \frac{xRT_0^2}{E}, \quad (4)$$

wo $C$ eine konstante Größe für die ge
Mischung ist.

Formel (4) zeigt, daß es für jede Temperatur $T_0$ der Wände des Gefäßes eine kritische Dichte gibt, oberhalb deren das Gemisch explodiert. und umgekehrt: für jede Dichte der Mischung kann man eine Temperatur der Wände finden, oberhalb deren das Gemisch explodiert. Dabei nimmt die kritische Dichte bei Zunahme der Temperatur schnell ab.

In der Literatur gibt es viele Hinweise auf die Abhängigkeit der Temperatur der Zündung vom Drucke des Gases, dabei hat augenscheinlich niemand (soviel mir bekannt ist) seine Aufmerksamkeit der theoretischen Seite dieser Frage zugewendet, obwohl eben diese Abhängigkeit für die Wärmetheorie der Explosion besonders charakteristisch ist. Mit dieser Frage bin ich bei Untersuchung einer anderen Erscheinung bekannt geworden, nämlich an Hand der Erscheinung des sogenannten Wärmedurchschlages, dessen Theorie von Wagner *, Rogowski **, Kármán *** gegeben und von Walter, Inge und mir **** experimentell begründet wurde. Obgleich dies sehr merkwürdig scheint, sind die Erscheinungen der Wärmeexplosion und des Wärmedurchschlages ganz analog, nur spielt hier die Dichte des Gases die Rolle des Potentials; die Energie der Aktivation dagegen kann mit einer Konstante verglichen werden, die in den entsprechenden Formeln die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit des Dielektrikums bestimmt. Bei der Behandlung des Durchschlagproblems hat sich herausgestellt, daß der Temperaturgang der Durchschlagsspannung von dem Gesetz, nach dem die Wärme abgeführt wird, fast gar nicht abhängt. So ist es auch hier. Der von uns angenommene einfache Ausdruck für $q_2$ kann die Genauigkeit des berechneten absoluten Wertes der kritischen Dichte beeinträchtigen, jedoch wird sich ihr Temperaturgang nicht wesentlich ändern, wenn dieser Ausdruck durch einen genaueren ersetzt wird.

Wenn wir die Formel (4) logarithmieren, so erhalten wir:

$$\lg \frac{\delta}{T_0 \delta_0} = -\frac{1}{2} \frac{E}{R T_0} \lg e - \frac{1}{2} \lg C, \quad \text{wo} \quad C_1 = \frac{x R}{E C}. \tag{5}$$

Zwischen $\lg \frac{\delta}{\delta_0 T_0}$ und $\frac{1}{T_0}$ ergibt sich eine lineare Beziehung, wobei der Neigungskoeffizient der Geraden $\beta = \frac{1}{2} \frac{E}{R} \lg e = 0{,}11\, E$ oder $E = 9{,}9\, \beta$ ist.

* Berl. Sitzungsber. 1922.

** Arch. f. Elektrot. **13**, 153, 1924.

*** Ebenda **13**, 1924.

**** ZS. f. Phys. **32**, 273, 1925; **34**, 15, 1925; **37**, 292, 1926.

Als ich mich von der Richtigkeit der Formel (5) überzeugen wollte, hinderte mich die Mangelhaftigkeit des experimentellen Materials daran. Daher hat Herr Sagulin auf meinen Vorschlag eine Bestimmung der kritischen Dichte für einige Gasgemische ausgeführt. Es hat sich dabei herausgestellt *, daß jeder Temperatur $T_0$ tatsächlich ein ganz bestimmter kritischer Druck der Explosion entspricht. Es wurden die Explosionen von $Cl_2O$ und von einer Mischung von Pentan und Sauerstoff untersucht. Die Versuche haben gezeigt, daß das Gesetz (5) für diese Fälle sehr genau bestätigt wird.

Fall 2. Nehmen wir nach Arrhenius an, daß bei der Reaktion $A + B = AB$ nur die erregten Moleküle $A'$ reagieren. Bei der Vereinigung von $A'$ und $B$ bekommen wir zunächst ein erregtes Molekül $(AB)'$ (mit überschüssiger Energie, deren Größe der Summe der Aktivations- und der Reaktionswärme gleich ist), welches durch nachfolgende Zusammenstöße seine Energie abgibt und sich in das Molekül $(AB)$ verwandelt. Dies ist das endgültige Produkt der Reaktion.

Die Übertragung kann auf zweierlei Arten zustande kommen:

1. sie geht in die kinetische Energie der Moleküle über, wenn $AB'$ mit einem von den anderen Molekülen nach dem Schema: $AB' + A = AB + A$ oder $AB' + B = AB + B$ zusammenstößt;

2. nach der Theorie der Stöße zweiter Art kann die Energie beim Zusammenstoß mit dem Molekül $A$ auch zur Aktivation eines neuen Moleküls $A$ nach dem Schema $AB' + A = AB + A'$ aufgewandt werden.

Wenn die Wahrscheinlichkeit dieses Prozesses $\beta$ ist, so ist die mittlere Zahl der Moleküle $A'$, die als Resultat der Verwandlung eines Moleküls $AB'$ in $AB$ entstehen, $\alpha = \beta \frac{a}{a + b}$.

Diese Größe wird immer kleiner als 1 sein. Bei einer kleinen Veränderung des Reaktionsschemas kann jedoch $\alpha$ größer als 1 werden. Wir müssen hierzu annehmen, daß das Molekül $A$ zweiatomig ist, und daß es der Energie von $AB'$ gelingt, $A_2$ in zwei erregte Atome aufzuspalten, d. h. daß die aktivierende Reaktion nach dem Schema

$$A' + B = AB',\ AB' + A_2 = AB + A' + A'$$

verläuft, wobei auch noch andere Stöße nach dem Schema

$$AB' + A_2 = AB + A_2 \quad \text{und} \quad AB' + B = AB + B$$

vorkommen.

---

* Ausführlich wird Sagulins Arbeit nach ihrer Vollendung veröffentlicht werden.



Dann ist $\alpha = 2\beta \frac{a}{a+b} = 2\beta \frac{a}{n}$ und folglich kann $\alpha > 1$ sein. Da alle folgenden Überlegungen vom konkreten Schema nicht abhängen, werden wir der Einfachheit halber mit dem ersten Schema operieren; dabei müssen wir aber $\alpha > 1$ halten. Wir wollen die Gleichungen der chemischen Kinetik aufschreiben, wobei wir die Zahl der Moleküle $AB'$ in der Volumeneinheit durch $c'$ bezeichnen und diejenigen der Moleküle $AB$ durch $c$. Die Gesamtzahl der Moleküle in der Volumeneinheit $a + b$ bezeichnen wir mit $n$.

$$\frac{da'}{dt} = -Za'b + \beta Zac' + n_0 = -Za'b + \alpha Znc' + n_0, \quad (6)$$

$$\frac{dc'}{dt} = Za'b - Zc'n \quad (6')$$

$$w = \frac{dc}{dt} Zc'n\,*.$$

Hier ist $n_0$ die Zahl der erregten Atome $A'$, die sich infolge der Wärmebewegung und der schwarzen Strahlung in der Zeiteinheit bilden. Nach Arrhenius ist die Zahl $x_0$ dieser erregten Atome $A'$ in der Volumeneinheit gleich $a\,e^{-\frac{E}{RT}}$, $n_0 = \frac{x_0}{\tau}$, wo $\tau$ die mittlere Lebensdauer der Moleküle $A'$ ist. Wenn wir (6) und (6') unter der Annahme integrieren, daß $\alpha$ nahezu 1 ist, gleichviel etwas größer oder kleiner als diese, so bekommen wir folgende Lösung:

1. $$\alpha < 1 : w = \frac{n_0}{1-\alpha}\left(1 - e^{-\frac{Zbn(1-\alpha)t}{b+n}}\right) \quad (7)$$

2. $$\alpha > 1 : w = \frac{n_0}{\alpha - 1}\left(e^{+\frac{Zbn(\alpha-1)t}{b+n}} - 1\right) \quad (7')$$

3. $$\alpha = 1 : w = \frac{Zbnn_0}{b+n} t. \quad (7'')$$

Bei $t = \infty$ erhalten wir:

$$\text{für } \alpha < 1 : \omega_\infty = \frac{n_0}{1-\alpha}$$

$$\text{für } \alpha \geqq 1 : w_\infty = \infty.$$

Solange $\alpha < 1$ bleibt, ist ein stationärer Verlauf der Reaktion möglich; jedoch bei $\alpha \geqq 1$ beschleunigt sich die Reaktion allmählich

* Die Zahl $Z$ nehmen wir für die Zusammenstöße aller Arten von Molekülen gleich an; wir setzen die Durchmesser aller Moleküle als gleich voraus.

selbständig (um so schneller, je größer $\alpha - 1$ ist) und strebt der Unendlichkeit zu, d.h. $\alpha \geqq 1$ ist die Bedingung für die Möglichkeit des Verbrennungsprozesses. Zu Erscheinungen dieser Art gehört das Verbrennen von Phosphordampf in Sauerstoff. Da $\alpha$ eine Funktion des Druckes des Sauerstoffes ist, liefert die Bedingung $\alpha \geqq 1$ einen bestimmten kritischen Druck des Sauerstoffes, über welchem die Reaktion mit der Schnelligkeit der Phosphorverdampfung vor sich geht. Eine solche Erscheinung wurde von uns tatsächlich festgestellt, experimentell studiert und in Übereinstimmung mit der Theorie gefunden*.

Dieser kritische Druck ändert sich nicht mit der Temperatur (bei konstanter Konzentration der Phosphordämpfe), was man auch erwarten mußte, da die durch die Zusammenstöße zweiter Art übertragenen Energiequanten viel größer sind, als die mittlere kinetische Energie der Wärmebewegung. Darin besteht die kardinale Verschiedenheit dieser Prozesse von den oben betrachteten Prozessen der Wärmeexplosion (dort fällt der kritische Druck mit wachsender Temperatur nach dem Gesetz $e^{-\frac{E}{RT}}$ ab). Außerdem sind die Größen der kritischen Drucke selbst in diesem Falle sehr klein (für Phosphor und Sauerstoff von der Größenordung von $10^{-1}$ bis $10^{-3}$ mm Hg in Abhängigkeit von den Versuchsbedingungen). — Hier muß noch folgendes beachtet werden. Wenn wir $w_\infty$ als Funktion von $\alpha$ graphisch auftragen (nach Formel 7), so sehen wir (siehe Fig. 2), daß alle Kurven die Asymptote $\alpha = 1$ haben. Die Kurve 1 bezieht sich auf ein kleines $n_0$, $n_0 = \frac{a e^{-\frac{E}{RT}}}{\tau}$; die Kurve 2 auf ein größeres, und die Kurve 3 auf ein noch größeres $n_0$. Während $\alpha$ sich der 1 nähert, wächst die Geschwindigkeit der Reaktion, bis sie bei einem gewissen $\alpha$ so groß wird, daß die sich bei der Reaktion entwickelnde Wärme einen Wärmeprozeß hervorrufen kann. Wie wir aus Formel (2) und (3) wissen, wird die Bedingung der Wärmeexplosion sein:

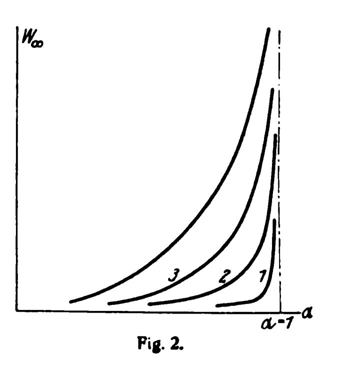


Fig. 2.

$$w_\infty \frac{Q}{N} V = \frac{x R T_0^2}{2,8 E}.$$

* ZS. f. Phys. **39**, 547, 1926; **46**, 109, 1927.

Für $w_\infty$ haben wir den Ausdruck

$$w_\infty = \frac{a e^{-\frac{E}{RT}}}{\tau(1-\alpha)}.$$

Die Bedingung der Explosion wird

$$\frac{a e^{-\frac{E}{RT}}}{\tau(1-\alpha)} = \frac{x R T_0^2}{2{,}8 E}$$

oder

$$1 - \alpha = \frac{2{,}8 a e^{-\frac{E}{RT_0}}}{x R T_0^2 \tau}. \qquad (8)$$

Zur Kennzeichnung des Überganges zwischen der Wärmeexplosion (wo der kritische Druck eine exponentielle Temperaturfunktion ist) und der reinen Kettenreaktion ($\alpha \geqq 1$, wo er von der Temperatur unabhängig ist), sei darauf hingewiesen, daß nach Gleichung (8) der kritische Druck nur wenig von der Temperatur abhängt, insofern $\alpha$ nahezu 1 ist. Da nämlich $\alpha$ mit zunehmendem Drucke meistens zunimmt (z. B. durch Ausschalten der Wände, die die Kettenlänge beeinträchtigen), so wird eine geringe Druckzunahme eine große Steigerung von $1 - \alpha$ zur Folge haben. Man kann also in diesem Gebiet bei steigender Temperatur die Wirkung der Exponentialfunktion von $T$ schon durch geringfügige Erhöhung von $p$ kompensieren, um Gleichung (8) zu erfüllen.

Wir wollen jetzt zu der Betrachtung des Falles übergehen, wo $n_0$ außerordentlich klein ist. Wie wir gesehen haben, wird hier die Bedingung des Brennens durch die Formel $\alpha = 1$ genau festgestellt. Hierbei wird jedoch die Geschwindigkeit der Reaktion nur nach einem unendlich großen Zeitraum $\infty$ groß, so daß, sobald $n_0$ sehr klein ist, der Anstieg sehr langsam vor sich geht. In diesem Falle können wir die Entzündung erst einige Zeit nach der Vermischung der reagierenden Produkte registrieren. Wenn dieser Zeitraum sehr groß ist (was bei einem kleinen $n_0$ leicht entstehen kann), so werden wir praktisch bei $\alpha = 1$ keine Entzündung bekommen. Um eine Verbrennung zu erhalten, müssen wir den Prozeß beschleunigen, und dazu müssen wir nach Formel (7') $\alpha$ vergrößern, d. h. einen Druck nehmen, der höher ist als der kritische. Der Druck der Entzündung wird in diesem Falle höher sein als der der Bedingung $\alpha = 1$ entsprechende. Der Druck des Auslöschens wird dagegen (beim Ausbrennen von Sauerstoff z. B.) der Bedingung $\alpha = 1$ entsprechen, da der einmal begonnene Prozeß weitergehen wird, bis $\alpha = 1$ wird.

Das Einsetzen der Reaktion erfolgt im Sinne der Gleichung (7′) durch ein exponentielles Anwachsen der Reaktionsgeschwindigkeit. Wenn die Reaktion von einer Lumineszenz begleitet ist, so wird diese erst nach einiger Zeit plötzlich die Reizschwelle des Auges überschreiten*.

Eine Erscheinung solcher Art konnte ich bei der Erforschung der Reaktion des Verbrenens von Schwefeldämpfen in Sauerstoff beobachten. (Die Versuche sind noch nicht veröffentlicht.) Wenn wir Schwefel in ein mit Sauerstoff gefülltes und auf 90 bis 120° C erwärmtes Gefäß einlassen (der Druck des Dampfes ist etwa 0,001 mm), so können wir beim Einlassen des Sauerstoffes bei Drucken von 10 bis 100 mm Hg eine leuchtende Entzündung bekommen. Das Leuchten erscheint dabei zuerst plötzlich im ganzen Raume des Gefäßes, und konzentriert sich dann allmählich in einem der Oberfläche des Schwefels naheliegendem Gebiet. Das Aufleuchten tritt nicht sofort nach Einlassen des Sauerstoffes auf, sondern erst nach Verlauf einer größeren oder kleineren Zeit, von 5 Sek. bis zu 1 Minute.

Wenn man dann den Sauerstoff ausbrennen läßt und $SO_2$ durch flüssige Luft kondensiert, so wird mit Verminderung des Druckes des Sauerstoffes die Helligkeit des Leuchtens zunehmen. Das Leuchten nimmt den Raum des Gefäßes ein, und verlöscht dann plötzlich. Bei einem gewissen Drucke, kleiner als 0,1 bis 0,5 mm, verläuft alles so, wie es nach der Theorie bei kleinen $n_0$ sein muß. Es ist bemerkenswert, daß man die Entzündung bei viel niedrigeren Werten des Druckes von Sauerstoff erhalten kann, wenn man in dem Gemisch eine Entladung mittels eines Induktors hervorruft (die Entladung ist elektrodenlos) oder wenn man Sauerstoff aus einem anderen Gefäß, in welchem das Verbrennen schon vor sich geht, einläßt (der Eintritt erfolgt durch kalte, ungefähr 30 cm lange Röhren). Diese Tatsache ist auch in voller Übereinstimmung mit der Theorie: wenn wir die Zahl $n_0$ beim Vorhandensein der

---

* Um zu bestimmen, in welchen Fällen man $n_0$ als klein betrachten muß, wollen wir uns der Formel (7′) zuwenden.

Wir nehmen an, daß der Druck der Moleküle $B$ und $A$ von der Ordnung von $10^{-2}$ mm ist. Es sei $\alpha - 1 \sim 10^{-2}$, dann ist $w = 10^2\, n e^{10t}$. Nehmen wir ferner an, daß wir die sichtbare Entzündung bei einer Zahl von reagierenden Molekülen $10^{14}$ in der Sekunde notieren, d. h. $w$ muß $= 10^{14}$ sein. Dann findet die Entzündung bei $n_0 = 10^4$, 1,6 Sekunden nach Beginn der Reaktion statt, d. h. die Zahl $n_0$ ist sehr klein. Daraus ist klar, welch eine kleine Zahl von Zentren zur Reaktion nötig ist, und wie verschieden die Resultate von denen sein können, die man bei direkter Anwendung der Arrheniusschen Theorie auf diese Erscheinungen bekommt.

Bedingung $\alpha \geqq 1$ künstlich vergrößern, bekommen wir natürlich eine viel schnellere Entwicklung des Prozesses.

Wir wollen nun zu Reaktionen zwischen Alkalien und Halogenen übergehen, welche schon von Polanyi* erforscht wurden.

Hier haben wir noch keine festen Grundlagen für die Überzeugung, daß der Charakter des Prozesses kettenartig ist. Jedoch haben wir auch hier indirekte Hinweise darauf. So hat Wanklyn** bemerkt, daß man in sorgfältig entwässertem Chlor (mit $P_2O_5$) Natrium ohne jede Spuren einer Reaktion aufbewahren kann. Kürzlich hat Sagulin in unserem Laboratorium denselben Versuch mit demselben Resultat ausgeführt. Dabei gelang es ihm in einem Versuch, wo Cl sechs Monate mit Pentoxyd getrocknet wurde, Na durch Anwärmen hinüberzudestillieren. Der Cl-Druck betrug $^1/_2$ Atm., und das umdestillierte Na behielt seine glänzende metallische Oberfläche während einiger Tage***.

Wenn man diese Versuche für zuverlässig halten darf, so stößt die Annahme einer Reaktion zwischen den Molekülen $Cl_2$ und Na bei jedem Zusammentreffen, wie Polanyi sie einführt, auf Schwierigkeiten. Ein Ausweg aus dieser Schwierigkeit ist die Voraussetzung, daß der Mechanismus dieser Reaktion der Reaktion von Phosphor und Sauerstoff analog ist. Es ist möglich, daß in dieser Reaktion die Zahl $n_0$ außerordentlich klein ist und nur unter dem Einfluß von Feuchtigkeit (welche die Energie der Aktivation $E$ vermindert) einigermaßen merklich wird. Da wir nun gesehen haben, daß zur Entwicklung des Prozesses im ganzen eine außerordentlich kleine Zahl $n_0$ nötig ist, so ist es natürlich, daß geringe Spuren von Feuchtigkeit eine so wesentliche Rolle in chemischen Prozessen spielen. Es ist bemerkenswert, daß die Feuchtigkeit diese Bedeutung fast ausschließlich in stark exothermischen Reaktionen hat ($Na + O_2$; $H_2 + Cl_2$; P, S, $C + O_2$ usw.).

Anmerkung zur Korrektur. Zur Zeit, als mir die Korrekturbogen zugeschickt worden sind, hat Sagulin folgendes klargestellt:

---

* Naturwiss. **9**, 302, 1927.

** Chem. News **20**, 271, 1879.

*** Sagulin ist jetzt damit beschäftigt, denselben Effekt mit durch fraktionierte Destillation bei niedrigen Temperaturen entwässertem Chlor (nach der Methode von Coehn u. a.) zu erlangen. Er will dadurch die üblichen, mit der Anwesenheit von $P_2O_5$ verbundenen Einwände vermeiden. Nach unseren Betrachtungen katalysiert $P_2O_5$ die Reaktion eher, als daß sie sie vergiftet. Wir beabsichtigen im Falle von positiven Resultaten die Photochemie der Reaktion zwischen den Dämpfen von Na und entwässertem Chlor zu erforschen. Dies kann, wie wir meinen, sehr viel zum Verständnis der Natur der Reaktionszentren beitragen.

1. Daß die Mischungen anderer aliphatischer Verbindungen mit Sauerstoff gleiche Eigenschaften haben, wie $Cl_2O$ und die Mischungen von Pentan mit $O_2$.

2. Daß Mischungen von CO oder $H_2$ mit $O_2$ einem ganz anderen Gesetze für die Temperaturänderung des minimalen Druckes folgen, als die übrigen Mischungen, und zwar: der minimale Druck bleibt beinahe unverändert (sein numerischer Wert beträgt einige Zentimeter Hg) im Gebiete zwischen 900° C und einer Temperatur $T_k$ (für $CO + O_2$ 570°, für $H_2 + O_2$ 500° C).

Wird die Mischung bis auf eine Temperatur $T < T_k$ abgekühlt, so wächst der Explosionsdruck sehr geschwind an. Z. B. explodiert bei einer Temperatur, die um 10° niedriger als $T_k$ liegt, die Mischung $H_2 + O_2$ erst bei einem Drucke von $^1/_2$ Atm. Bei CO mit $O_2$ wächst der minimale Druck offenbar noch schneller, denn bei einer Temperatur, die niedriger als $T_k$ ist, ist es überhaupt nicht gelungen eine Explosion hervorzurufen.

Diese Experimente werden bald veröffentlicht werden, augenblicklich möchte ich nur darauf hinweisen, daß eine Explosion dieser letzteren Art augenscheinlich kaum eine Wärmeexplosion, sondern eher eine Kettenexplosion oder einen Übergangstypus zwischen diesen Explosionen darstellt. Sie ähneln dem Falle der Verbrennung des $P$ und $S$, nur ist hier der minimale Druck, wenn die Ketten sich entwickeln können, viel höher gelegen.[1]

Zu derselben Klasse von Erscheinungen gehört auch offenbar die Verbrennung des Acetylens in Chlor. Vor einem Jahre hatte ich einige Experimente dieser Reaktion ausgeführt, die wegen experimenteller Schwierigkeiten nicht weiter verfolgt werden konnten.

Es zeigte sich, daß diese höchst energische Reaktion gar nicht auftritt, wenn in das Gefäß, das $Cl_2$ bei einem Drucke von 2 bis 3 cm enthält, Acetylen bis zum Gesamtdruck von 6 bis 8 cm eingelassen wird. Diese Mischung kann beliebig lange aufbewahrt werden. Wenn aber das Gefäß stark erwärmt oder noch ein wenig Acetylen hineingelassen wird, so tritt eine stürmische Explosion auf, die sich durch eine sehr große Lichtemission auszeichnet und Kohlenschichten an den Wänden hinterläßt. Der minimale Explosionsdruck ändert sich sehr wenig mit der Temperatur.

Es scheint mir, daß die kritische Temperatur $T_k$ der Explosion von CO mit $O_2$ oder von $H_2$ mit $O_2$ mit dem Umstand in Verbindung steht, daß die Anzahl der primären Reaktionen, die durch katalytische Wandwirkung gebildet werden, so klein wird, daß die Verbrennung nicht eintreten kann. Es genügt aber, einen Funken hindurchzuschicken, damit

sich die Reaktion vollzieht*. Die Rolle des Funkens ist in diesem Falle vielleicht analog der Rolle des Funkens bei der Verbrennung des Schwefels in $O_2$ und besteht darin, daß Anfangszentren, die für die Ausbildung der Ketten notwendig sind, durch ihn hervorgerufen werden. Die Möglichkeit aber, daß Ketten weiter entwickelt werden, ist nur vom Druck, nicht aber von der Temperatur abhängig.

Interessant scheint nur der Umstand zu sein, daß gerade bei diesen Explosionen, die von verschiedenen Autoren beobachtet worden sind, kleinen Wasserzusätzen eine ausgesprochene Rolle zugeschrieben wird.

Zuletzt möchte ich noch Herrn Prof. M. Bodenstein meinen tiefsten Dank für seine wichtigen Bemerkungen, die er mir nach dem Lesen des Manuskripts brieflich mitteilte, aussprechen.

Meinen herzlichsten Dank spreche ich Hern Prof. M. Polanyi aus, der bei seinem Besuche des hiesigen Instituts liebenswürdigerweise die Korrektur dieser Mitteilung durchzuarbeiten übernahm und mich mit zahlreichen wertvollen Ratschlägen unterstützte.

Sseliger see, Nikola-Rogok, Januar 1928.

* Bei Temperaturen oberhalb $T_k$ ist die Erscheinung dem Brennprozeß des Phosphors analog (spontane Entzündung bei $p > p_k$). Unterhalb $T_k$ ist der Prozeß der Verbrennung des Schwefels ähnlich (eine Entzündung tritt nur dann auf, wenn künstlich Zentren gebildet worden sind und falls $p > p_k$).

# Zur Frage der Homöopolarität der Halogenwasserstoffe.

Von **V. Kondratjew** in Leningrad.

(Eingegangen am 20. März 1928.)

**Es ist gezeigt worden, daß die Dissoziationsenergie eines Halogenwasserstoffmoleküls sich aus seinem ultraroten Schwingungsspektrum berechnen läßt. Die dadurch erhaltenen Zahlen stimmen gut mit den aus der Thermochemie bekannten überein. Dies bestätigt den vermuteten homöopolaren Charakter dieser Moleküle.**

Nach den neuesten, insbesondere von Franck entwickelten Anschauungen unterscheiden sich die homöo- und heteropolaren Moleküle dadurch, daß, während die ersteren durch die Lichtabsorption in ein normales und ein angeregtes Atom dissoziiert werden, die optische Dissoziation der heteropolaren Moleküle nach dem Schema $AB + h\nu = A + B$ vor sich geht. Dies rein empirische Ergebnis wurde von Franck und Kuhn* als eines der Kriterien des homöopolaren Charakters der Silberhalogenmoleküle herangezogen. Die Lage des von Bonhoeffer und Steiner** untersuchten kontinuierlichen Absorptionsspektrums des Jodwasserstoffes im Ultraviolett macht es sehr wahrscheinlich, daß das HJ-Molekül unter der Lichtabsorption in ein H-Atom und ein angeregtes J-Atom (im Zustand $2\,^2P_2$) dissoziiert***. Da sonst keine Absorptionsbanden bei größeren Wellenlängen vorhanden sind, die der Dissoziation $HJ \longrightarrow H + J$ entsprechen könnten, so ist man damit gezwungen, die Frage über die Homöopolarität des Jodwasserstoffes auf Grund dieses Kriteriums als in positivem Sinne beantwortet zu betrachten.

Es gibt aber noch ein zweites Kriterium, nämlich die Möglichkeit der Berechnung der Dissoziationsarbeit der homöopolaren Moleküle gemäß der Formel:

$$D = h\frac{a^2}{4b}, \tag{1}$$

wo $a$ und $b$ die Konstanten der Deslandresschen Formel sind. Im Falle von homöopolaren Molekülen ist die Zahl der sich an das Grundniveau anlagernden Schwingungsniveaus und somit die Schwingungsquantenzahl endlich. Deshalb liefert die durch die Extrapolation gewonnene Formel (1) Werte, die nicht stark von den wirklichen Disso-

* J. Franck und H. Kuhn, ZS. f. Phys. **43**, 162; ebenda **44**, 607, 1927.
** K. Bonhoeffer und W. Steiner, ZS. f. phys. Chem. **122**, 287, 1926.
*** J. Franck und H. Kuhn, l. c.; B. Lewis, Journ. phys. chem. **32**, 270, 1928.

ziationsarbeiten abweichen. Dies wurde von Birge und Sponer* an einer großen Anzahl von homöopolaren Molekülen geprüft.

Die Anwendbarkeit dieser Formel im Falle von Halogenwasserstoffmolekülen, würde den auf Grund des ersten Kriteriums vermuteten homöopolaren Charakter dieser Moleküle bestätigen. Da aber hier keine Elektronenspektra bekannt sind, so können wir zur Berechnung der Dissoziationsarbeit die Angaben über die ultraroten Schwingungsspektra benutzen. Wie Birge und Hopfield** an dem Beispiel vom CO-Molekül gezeigt hatten, fallen die aus der Analyse der Elektronenbanden erhaltenen Schwingungsquanten mit denjenigen des ultraroten Spektrums vollkommen zusammen. Für die Berechnung der Dissoziationsarbeit reichen leider die Angaben über die Struktur der ultraroten Banden nur in dem einzigen Falle des Chlorwasserstoffes aus. Hier sind nämlich die Nullinien zweier Banden bekannt, während im Falle von HBr und HF (HJ ist in dieser Hinsicht offensichtlich gar nicht untersucht worden) nur die Nullinien einer Bande ausgemessen worden sind***. Die Tabelle 1 enthält die von Randall und Imes ausgemessenen Wellenlängen der entsprechenden Nullinien in $\mu$-Einheiten.

Tabelle 1.

| | $\lambda_0'$ | $\lambda_0''$ |
|---|---|---|
| HF . . . | 2,5237 | — |
| HCl . . . | 3,4637 | 1,7646 |
| HBr . . . | 3,9075 | — |

Die den Linien $\lambda_0'$ entsprechenden Banden sind die längstwelligen Banden des Schwingungsspektrums dieser Moleküle. Deshalb sind diese Linien als die Linien der Grundschwingung zu betrachten. Dies wird noch dadurch bestätigt, daß die Linien der Größenordnung nach mit den von Born und Heisenberg**** theoretisch ausgerechneten Linien der Eigenschwingung der betreffenden Moleküle zusammenfallen. Die Linien $\lambda_0'$ entsprechen also dem Übergang $0 \longrightarrow 1$, die Linien $\lambda_0''$ dagegen dem Übergang $0 \longrightarrow 2$. Somit ist $\frac{1}{\lambda_0'}$ gleich $a$, $\frac{1}{\lambda_0''} - \frac{1}{\lambda_0'} = a - 2b$, oder $\frac{2}{\lambda_0'} - \frac{1}{\lambda_0''} = 2b$. Für HCl sind $\frac{1}{\lambda_0'}$ und $\frac{1}{\lambda_0''}$ gleich: 2887,08 und 5667,00 cm$^{-1}$, also:

$$a = 2887{,}08\,\mathrm{cm}^{-1}, \qquad b = 53{,}58\,\mathrm{cm}^{-1}.$$

* R. Birge und H. Sponer, Phys. Rev. **28**, 259, 1926.

** R. Birge und J. Hopfield, Phys. Rev. **30**, 365, 1927.

*** H. Randall und E. Imes, ebenda **15**, 152, 1920.

**** M. Born und W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **23**, 388, 1924.

Berechnen wir auf Grund dieser Zahlen die Dissoziationsarbeit des HCl-Moleküls, so erhalten wir $D = 111$ kcal/Mol., was in guter Übereinstimmung mit dem thermochemischen Wert 101 kcal/Mol. steht.

Wir können weiter die $\lambda_0'$-Werte für HF und HJ benutzen, um die Dissoziationsenergien dieser Moleküle zu berechnen. Da die Bindungsart im Falle dieser Moleküle zweifellos dieselbe wie beim HCl ist, so muß angenähert folgendes Verhältnis gelten:

$$D_{\mathrm{HF}} : D_{\mathrm{HCl}} : D_{\mathrm{HBr}} = a^2_{\mathrm{HF}} \frac{m_{\mathrm{H}} m_{\mathrm{F}}}{m_{\mathrm{H}} + m_{\mathrm{F}}} = a^2_{\mathrm{HCl}} \frac{m_{\mathrm{H}} m_{\mathrm{Cl}}}{m_{\mathrm{H}} + m_{\mathrm{Cl}}} = a^2_{\mathrm{HBr}} \frac{m_{\mathrm{H}} m_{\mathrm{Br}}}{m_{\mathrm{H}} + m_{\mathrm{Br}}}. \tag{2}$$

Setzen wir in diesen Formeln statt $a$ die entsprechenden Werte von $\frac{1}{\lambda_0'}$ ein, statt $m$ die Massen der betreffenden Teilchen und statt $D_{\mathrm{HCl}}$ 101 kcal, so erhalten wir: $D_{\mathrm{HBr}} = 80{,}5$ kcal, $D_{\mathrm{HF}} = 185$ kcal, während die Thermochemie für $D_{\mathrm{HBr}}$ 85 kcal liefert ($D_{\mathrm{HF}}$ ist nicht bekannt). Die gute Übereinstimmung der theoretisch berechneten und der thermochemischen Daten für die Dissoziationsenergie von HCl und HBr zeigt nun, daß auch das zweite Kriterium den vermutlich homöopolaren Charakter der HX-Moleküle bestätigt.

Zum Schluß möge noch folgendes bemerkt werden. Da von den typisch heteropolaren zu den typisch homöopolaren Molekülen ein stetiger Übergang besteht, so muß der Unterschied in der Bindungsart beider Molekültypen von einem mehr quantitativen als qualitativen Charakter sein. Deshalb können wir im Falle von Molekülen, die weder rein heteropolar noch typisch homöopolar sind, von der Wahrscheinlichkeit beider „Zustände“ sprechen. Diese Wahrscheinlichkeit kann naturgemäß von verschiedenen Faktoren beeinflußt werden. So könnte man sich z. B. vorstellen, daß das sonst homöopolare gasförmige Halogenwasserstoffmolekül beim Übergang in eine Lösung in der Weise von dem Lösungsmittel beeinflußt wird, daß seine Bindung einen typisch heteropolaren Charakter annimmt (d. h. in der Lösung zerfällt das Molekül bei der adiabatischen Einwirkung in zwei Ionen.)

Leningrad, Phys.-Techn. Röntgeninstitut.

# Über die optischen Eigenschaften des elektrischen Funkens.

Von G. I. Pokrowski in Moskau.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 20. März 1928.)

In der folgenden Arbeit wird die Intensität des Lichtes, welches von einem elektrischen Funken emittiert wird, als Funktion der Stromstärke und des Elektrodenabstandes betrachtet. Es werden theoretisch und experimentell Spektralbezirke mit und ohne Linien untersucht. Es wird dabei eine gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment erhalten. Schließlich wird auf die Möglichkeit einer neuen Methode zur Erforschung der Feinstruktur von Spektrallinien hingewiesen.

In einer früheren Arbeit* habe ich die Intensität einiger Spektralbezirke im Funkenspektrum als Funktion der Konzentration des emittierenden Stoffes behandelt. Das Ziel dieser Untersuchung war, die Grundlagen für eine neue Methode der quantitativen Spektralanalyse zu schaffen. Bei der weiteren Entwicklung der Arbeit erschien es aber von Wichtigkeit, auch andere optische Eigenschaften des elektrischen Funkens zu untersuchen. Die Ergebnisse dieser Untersuchung erwiesen sich nicht nur für die quantitative Spektralanalyse, sondern auch für einige andere Gebiete von Bedeutung. Deshalb erschien es von Interesse, sie in einer eingehenderen Mitteilung zu behandeln.

Die Intensität des von einem elektrischen Funken emittierten Lichtes kann hauptsächlich als Funktion der Stromstärke und des Elektrodenabstandes betrachtet werden. Außerdem ist im Falle von Wechselstrom die Frequenz dieses Stromes von großer Bedeutung. Doch muß dieser letzte Faktor ganz besonders betrachtet werden und paßt nicht in den Rahmen dieser Abhandlung.

Bei genügend kleiner Stromstärke kann angenommen werden, daß die Energie des elektrischen Stromes, welche nötig ist, um ein Emissionszentrum zur Emission einer gegebenen Lichtmenge ($\lambda = \text{const}$) zu bringen, konstant ist. Daraus folgt, daß die Zahl $C$ der emittierenden Zentren

* G. I. Pokrowski, ZS. f. Phys. 45, 140, 1927.

der Leistung des Stromes und also in gewissen Grenzen* dem Quadrate der Stromstärke $i$ proportional ist:

$$C = m \, . \, i^2.$$

Im Falle einer leuchtenden Schicht ist die Intensität $J$ des von dieser Schicht in gegebener Richtung emittierten Lichtes durch die folgende Formel* mit $C$ verbunden

$$J = J_{\max}(1 - e^{-KC}).$$

Die Konstante $K$ ist proportional dem Emissions- bzw. Absorptionsvermögen des gegebenen Stoffes. Aus dem Gesagten folgt, daß

$$J = J_{\max}(1 - e^{-K m i^2}) \tag{1}$$

ist. Diese Beziehung gilt nur für einen solchen Spektralbezirk, in dessen Grenzen $J_{\max}$ und $K$ unabhängig von der Wellenlänge des Lichtes $\lambda$ sind. Anderenfalls müßte man schreiben:

$$J_{\lambda_1 \lambda_2} = \int\limits_{\lambda_1}^{\lambda_2} J_{\max}(1 - e^{-K m i})\, d\lambda, \tag{2}$$

wo $J_{\lambda_1 \lambda_2}$ die gesamte Intensität für den Spektralbezirk mit Wellenlängen zwischen $\lambda_1$ und $\lambda_2$ bedeutet.

Bei kleinen Werten von $Km$ und $i$ geht diese Gleichung in die einfachere über:

$$J = a i^2. \tag{3}$$

Im anderen Grenzfall, wenn $Km$ und $i$ groß sind, wird

$$J = \text{const.}$$

Für den Fall einer Spektrallinie auf gleichartigem Hintergrunde kann man mit gewisser Annäherung schreiben:

$$J = a i^2 + b(1 - e^{-K m i^2}). \tag{4}$$

Das erste Glied dieser Summe stellt die Intensität des Hintergrundes und das zweite Glied die Intensität der Linie dar; $a$ und $b$ sind entsprechende Konstanten.

Sind schließlich im gegebenen Spektralbezirk $n$ Spektrallinien vorhanden, für welche $Km$ und $b$ verschieden groß sind, so erhält man

$$J = a i^2 + \sum_1^n b(1 - e^{-K m i^2}). \tag{5}$$

* Solange der Widerstand der Funkenstrecke konstant bleibt.



Aus der letzten Gleichung ist ersichtlich, daß in gewissen Fällen die Zahl und Intensität einzelner, im gegebenen Teile des Spektrums befindlicher Linien bestimmt werden kann, wenn $J$ als Funktion von $i$ experimentell gemessen ist. So z. B. ist es möglich, wie es die Fig. 1 zeigt, im Falle einer idealen Kurve 1 für die gesamte Intensität von drei Spektrallinien (als Funktion von $i$) die Kurven für die drei Komponenten zu konstruieren (Kurven 2, 3 und 4). Es ist also möglich, auf Grund dieser Eigenschaften der Formel (5) eine Methode zur Erforschung der Feinstruktur von Spektrallinien auszuarbeiten.

Wie schon früher gesagt war, wird die Intensität des von einem Funken emittierten Lichtes nicht nur durch die Stromstärke, sondern auch

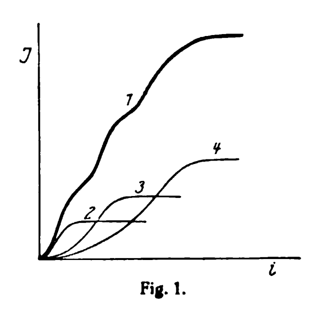



Fig. 1.

durch den Elektrodenabstand bedingt. Denken wir uns den Fall, daß die Beobachtungsrichtung normal zur Stromrichtung ist. Konstruieren wir eine Anzahl Flächen, welche zur Beobachtungsrichtung parallel und normal zur Stromrichtung gelagert sind. Der Abstand zweier dieser Flächen voneinander sei $dL$. Bei konstanter Stromstärke muß die Zahl der emittierenden Zentren zwischen jeden zwei Flächen konstant sein. Da die optischen Verhältnisse in allen Schichten einander analog sind, so erhält man:

$$dJ = p\,dL$$

oder

$$J = pL, \tag{6}$$

wo $dJ$ die Intensität des in der Beobachtungsrichtung von einer Elementarschicht emittierten Lichtes, $p$ eine Konstante und $L$ den Elektrodenabstand bedeutet.

Zur experimentellen Prüfung der vorgeführten Beziehungen wurde ein besonderer Fulgurator gebaut, welchen die Fig. 2 darstellt. Der Fulgurator ist direkt mit der Beleuchtungsvorrichtung eines Spektrophotometers von König-Martens verbunden.

Die Linse $A$ dient zur Erzeugung eines Bildes des Funkens, welches auf einem Schirm entworfen wird und die Funkenbildung zu überwachen

gestattet. Der Elektrodenabstand kann mit Hilfe einer Mikrometerschraube geändert werden. In den Strahlengang zwischen dem Funken und der Beleuchtungsvorrichtung ist ein mattes Glas eingeschaltet, das die Messung der Intensität des vom ganzen Funken emittierten Lichtes gestattet. Der andere Spalt des Spektrophotometers wird mit Hilfe eines totalreflektierenden Prismas durch eine Glühlampe beleuchtet, welche als Vergleichslichtquelle dient.

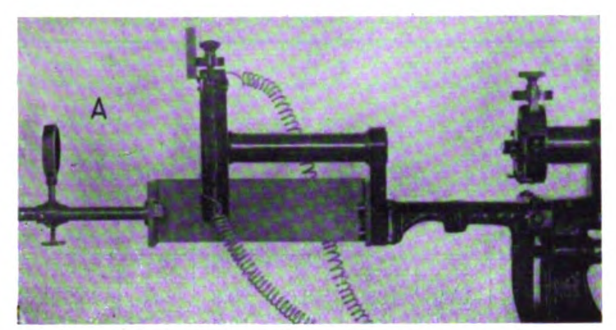



Fig. 2.

Die Elektroden sind auswechselbar und der Fulgurator ist zwecks bequemer Reinigung leicht zerlegbar konstruiert.

Als Stromquelle diente eine Induktionsspule. Als Unterbrecher wurde ein Quecksilberturbinenapparat benutzt, dessen Umdrehungszahl konstant war. Zur Regulierung der Stromstärke in der Sekundärwicklung wurde die Stärke des Stromes in der Primärwicklung mit Hilfe eines

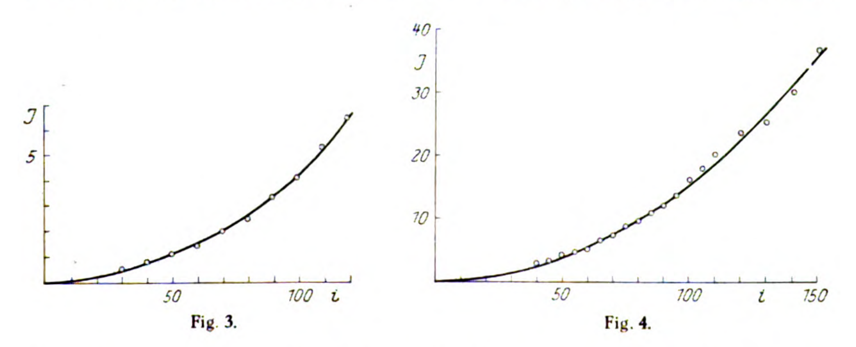



Fig. 3. Fig. 4.

Rheostaten geändert. Parallel der Funkenstrecke war ein Kondensator geschaltet. Die Stromstärke $i$ in der Funkenstrecke wurde mit einem Hitzdrahtgalvanometer gemessen.

Tabelle 1 (Fig. 3).

Kupferelektroden *; $L = 2$ mm: $\lambda = 5890$; $a = 0{,}00043$.

| $i =$ | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 | 90 | 100 | 110 | 120 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $J_{beob.}$ | 0,5 | 0,8 | 1,1 | 1,4 | 2,0 | 2,5 | 3,3 | 4,1 | 5,4 | 6,5 |
| $J_{ber.}$ | 0,4 | 0,7 | 1,1 | 1,5 | 2,1 | 2,7 | 3,5 | 4,3 | 5,2 | 6,2 |
| Differenz | 0,1 | 0,1 | 0,0 | 0,1 | 0,1 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,3 |

Tabelle 2 (Fig. 4).

Kupferelektroden; $L = 2$ mm; $\lambda = 5200$; $a = 0{,}0016$.

| $i =$ | 40 | 45 | 50 | 55 | 60 | 65 | 70 | 75 | 80 | 85 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $J_{beob.}$ | 3,0 | 3,7 | 4,1 | 4,6 | 5,3 | 6,7 | 7,3 | 8,8 | 9,8 | 11,0 |
| $J_{ber.}$ | 2,6 | 3,3 | 4,0 | 4,8 | 5,8 | 6,8 | 7,8 | 9,0 | 10,2 | 11,6 |
| Differenz | 0,4 | 0,4 | 0,1 | 0,2 | 0,5 | 0,1 | 0,5 | 0,2 | 0,4 | 0,6 |

| $i =$ | 90 | 95 | 100 | 105 | 110 | 120 | 130 | 140 | 150 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $J_{beob.}$ | 12,1 | 13,9 | 16,4 | 18,0 | 20,3 | 23,5 | 25,5 | 30,3 | 37,0 |
| $J_{ber.}$ | 13,0 | 14,4 | 16,0 | 17,6 | 19,4 | 23,1 | 27,0 | 31,4 | 36,0 |
| Differenz | 0,9 | 0,5 | 0,4 | 0,4 | 0,9 | 0,4 | 1,5 | 1,1 | 1,0 |

Tabelle 3 (Fig. 5).

Kupferelektroden; $L = 2$ mm; $\lambda = 5000$; $a = 0{,}0036$.

| $i =$ | 25 | 30 | 35 | 40 | 45 | 50 | 55 | 60 | 65 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $J_{beob.}$ | 2,3 | 3,7 | 4,3 | 6,9 | 8,1 | 9,2 | 11,2 | 13,5 | 15,9 |
| $J_{ber.}$ | 2,3 | 3,3 | 4,4 | 5,8 | 7,3 | 9,0 | 10,9 | 13,0 | 15,2 |
| Differenz | 0,0 | 0,4 | 0,1 | 1,1 | 0,8 | 0,2 | 0,3 | 0,5 | 0,7 |

| $i =$ | 70 | 75 | 80 | 85 | 90 | 95 | 100 | 105 | 110 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $J_{beob.}$ | 18,6 | 21,8 | 24,1 | 26,2 | 28,4 | 32,5 | 36,1 | 40,0 | 44,1 |
| $J_{ber.}$ | 17,7 | 20,4 | 23,0 | 26,0 | 29,1 | 32,5 | 36,0 | 39,7 | 43,6 |
| Differenz | 0,9 | 1,4 | 1,1 | 0,2 | 0,7 | 0,0 | 0,1 | 0,3 | 0,5 |

| $i =$ | 115 | 120 | 125 | 130 | 135 | 140 | 150 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $J_{beob.}$ | 47,3 | 50,8 | 56,1 | 61,1 | 62,9 | 64,0 | 66,1 |
| $J_{ber.}$ | 47,5 | 51,9 | 56,1 | 60,9 | (65,6) | (70,6) | (81,0) |
| Differenz | 0,2 | 1,1 | 0,0 | 0,2 | — | — | — |

---

he Natriumlinien im Beobachtungsfelde.

Es wurden Messungen mit verschiedenen Elektroden ausgeführt. Die typischen Fälle sind in den Tabellen 1 bis 6 zusammengestellt. Die Werte von $J$ und $i$ sind hier in willkürlichen Einheiten ausgedrückt. Obwohl in den meisten Fällen gewisse Spektrallinien in den untersuchten

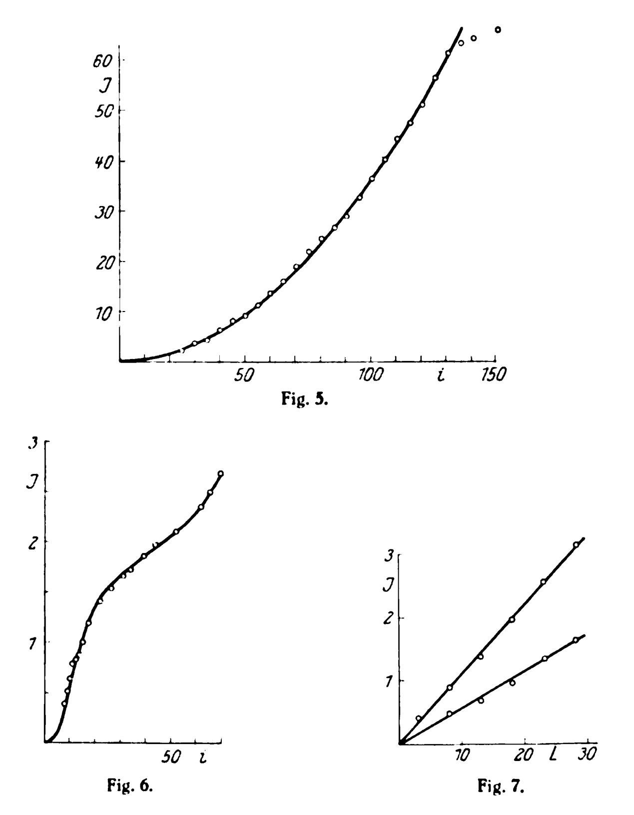



Fig. 5.

Fig. 6.

Fig. 7.

Spektralbezirken zu beobachten waren, war es möglich, in den meisten Fällen mit der Formel (3) auszukommen. Die nach dieser Formel berechneten Werte sind in den Tabellen 1 bis 3 zu finden.

Entsprechende Figuren ermöglichen, einen graphischen Vergleich der theoretischen Kurven mit den experimentellen Werten anzustellen.

In den Fällen, welche in den Tabellen 1 bis 3 vorgeführt sind, kann die Formel (3) als bestätigt angesehen werden, insbesondere, wenn man die Schwierigkeit, den Funken in ganz stabilem Zustand zu erhalten, in Betracht zieht. Nur bei $\lambda = 5000$ ist bei größeren $i$ eine bedeutende Abweichung zu bemerken. Außer diesen soll noch folgender Fall vorgeführt werden. Es wurden Platinelektroden benutzt, wobei die untere

in eine Wasserlösung von $BaCl_2$ versenkt war. Die Konzentration betrug dabei $10^{-5}$. Es wurde der Spektralbezirk bei $\lambda = 5540$ erforscht, wo eine starke Bariumlinie zu beobachten war.

Die Beobachtungsergebnisse folgen hier am besten der Formel (4). Die Tabelle 4 gibt die entsprechenden Zahlen.

Es ist aus dieser Tabelle ersichtlich, daß auch hier die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment befriedigend ist.

Tabelle 4 (Fig. 6).

$a = 0{,}000265$; $b = 1{,}40$; $Km = 0{,}0057$; $L = 3$ mm.

| $i =$ | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 15 | 17,5 | 22 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $J_{beob.}$ | 0,38 | 0,53 | 0,69 | 0,78 | 0,81 | 0,87 | 1,00 | 1,18 | 1,40 |
| $J_{ber.}$ | 0,45 | 0,54 | 0,64 | 0,73 | 0,82 | 0,91 | 1,07 | 1,23 | 1,43 |
| Differenz | 0,07 | 0,01 | 0,05 | 0,05 | 0,01 | 0,04 | 0,07 | 0,05 | 0,03 |

| $i =$ | 26 | 30,5 | 34,5 | 39 | 43 | 52 | 61 | 65 | 69 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $J_{beob.}$ | 1,52 | 1,64 | 1,73 | 1,86 | 1,97 | 2,10 | 2,36 | 2,50 | 2,69 |
| $J_{ber.}$ | 1,54 | 1,64 | 1,72 | 1,81 | 1,89 | 2,12 | 2,38 | 2,52 | 2,66 |
| Differenz | 0,02 | 0,00 | 0,01 | 0,05 | 0,08 | 0,02 | 0,02 | 0,02 | 0,03 |

Außer den Formeln (3) und (4) wurde noch die Formel (6) experimentell geprüft. Die erhaltenen Werte sind in den Tabellen 5 und 6 gegeben.

Tabelle 5 (Fig. 7, Kurve I).

Kupferelektroden; $\lambda = 5890$; $i = 70$; $p = 1{,}14$.

| L = | 0,3 | 0,8 | 1,3 | 1,8 | 2,3 | 2,8 mm |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $J_{beob.}$ | 0,4 | 0,9 | 1,4 | 2,0 | 2,6 | 3,2 |
| $J_{ber.}$ | 0,3 | 0,9 | 1,5 | 2,1 | 2,6 | 5,2 |
| Differenz | 0,1 | 0,0 | 0,1 | 0,1 | 0,0 | 0,0 |

Tabelle 6 (Fig. 7, Kurve II).

Kupferelektroden; $\lambda = 5890$; $i = 50$; $p = 0{,}6$.

| L = | 0,8 | 1,3 | 1,8 | 2,3 | 2,8 mm |
|---|---|---|---|---|---|
| $J_{beob.}$ | 0,5 | 0,7 | 1,0 | 1,4 | 1,7 |
| $J_{ber.}$ | 0.5 | 0,8 | 1,1 | 1,4 | 1,7 |
| Differenz | 0,0 | 0,1 | 0,1 | 0,0 | 0,0 |

Hier ist die Übereinstimmung auch befriedigend. Dabei ist zu bemerken, daß die Werte von $p$ in beiden Fällen sich wie die Quadrate der Stromstärken verhalten, was der Formel (3) entspricht.

Alles Gesagte zeigt, daß die optischen Eigenschaften des elektrischen Funkens analog den optischen Eigenschaften trüber Medien behandelt werden können. Die erhaltenen Ergebnisse können für das Gebiet der quantitativen Spektralanalyse, für die Erforschung der Struktur von Spektrallinien und für die Untersuchung der elektrischen Vorgänge im Funken dienen.

Zum Schluß spreche ich auch an dieser Stelle Herrn Prof. N. E. Uspenski meinen tiefsten Dank aus für die freundliche Unterstützung meiner Arbeiten.

Moskau, Phys. Inst. der techn. Hochschule, März 1928.

# Über die Umladungen von Kanalstrahlen und den Einfluß von nahen Metallwänden hierauf.

Von **E. Rüchardt** in München.

(Erwiderung auf die gleichnamige Abhandlung von J. Koenigsberger.)

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 12. März 1928.)

Es wird gezeigt, daß die von Koenigsberger an den Messungen der Kanalstrahlumladungen von A. Rüttenauer angebrachten Korrekturrechnungen keine Gewähr für die nunmehrige Richtigkeit der Ergebnisse liefern. Meine gegen die Messungen erhobenen Einwände erhalte ich aufrecht. Die Vermutung Koenigsbergers, daß W. Wiens und meine Messungen durch den störenden Einfluß naher Metallwände gefälscht sind, wird durch Versuche widerlegt.

In einer Arbeit unter dem gleichen Titel* hat Koenigsberger die Ergebnisse meiner Untersuchung** über die Umladungen von Wasserstoffkanalstrahlen einer Kritik unterzogen und gleichzeitig meine Behauptung daß Umladungsmessungen von A. Rüttenauer***, die mit den meinigen nicht übereinstimmen, unrichtig sind, zu widerlegen gesucht.

Koenigsberger erkennt allerdings an, daß Rüttenauers Messungen mit einem viel zu langen Ablenkungskondensator ausgeführt sind. Die Länge betrug 3 cm. Er sucht nun die Ergebnisse von Rüttenauer nach einem von mir zuerst für kleine Korrekturen für die Umladungen im Felde angegebenen Verfahren zu korrigieren. Das Ergebnis der für einen einzigen Wert der freien Weglängen angeführten Korrektur zeigt, daß das Verhältnis $\frac{L_1}{L_2} = w$ der positiven zur neutralen Weglänge durch Anbringung der Korrektur um mehr als 100 % verkleinert wird, während der Wert der positiven Weglänge $L_1$ selbst scheinbar nur wenig durch die Korrektur beeinflußt wird. Danach wären dann die für die neutrale Weglänge $L_2$ von Rüttenauer angegebenen Werte um mehr als 100 % zu klein gewesen. Beachtet man dies, so wird die Übereinstimmung mit meinen Ergebnissen noch verschlechtert****. Die Korrekturrechnung

* J. Koenigsberger, ZS. f. Phys. **43**, 883, 1927.

** E. Rüchardt, Ann. d. Phys. **71**, 377, 1923.

*** A. Rüttenauer, ZS. f. Phys. **1**, 385, 1920; **4**, 267, 1921.

**** Nur das Verhältnis $\frac{L_1}{L_2} = w$ nähert sich meinen Werten an.

kann Koenigsberger nur durch eine umständliche sukzessive Approximation durchführen, was an dem von Rüttenauer benutzten Meßverfahren liegt. Er bringt außerdem eine „Verfeinerung“ an meiner Korrekturformel an, die überflüssig ist, wenn das ablenkende Feld genügend stark gemacht wird, so daß eine weitere Verstärkung keine Strahlschwächung mehr zur Folge hat, wie es bei meinen Messungen stets der Fall war. Diese Verfeinerung ist auch nicht ohne Willkür anzubringen, was sich in der rohen Abschätzung von $n$ in der Formel von Koenigsberger (S. 894 und 895) ausdrückt. Ebenso willkürlich ist die Berücksichtigung der Streuung der Kanalstrahlen, die sich nur im Unterschiede der Streuung für geladene und ungeladene Teilchen zwischen Kondensator und Thermoelement geltend machen kann. Zu der Berücksichtigung dieses jedenfalls kleinen Einflusses fehlen meines Erachtens die nötigen Grundlagen. Daß dieser Einfluß klein ist, geht schon daraus hervor, daß die beliebige Variation des Abstandes vom Ende des letzten Ablenkungskondensators bis zum Thermoelement bei unseren zahlreichen Messungen stets ohne Wirkung auf die Meßergebnisse war. Auch muß dieser Einfluß nach Koenigsberger (S. 893 Mitte und Anm. 3) vom Drucke abhängen und z. B. die Größe $w$, wenn diese „differentielle Streuungswirkung“ nicht berücksichtigt wird, eine Druckabhängigkeit zeigen, was weder bei mir noch bei Rüttenauer der Fall ist. Rüttenauer hat deshalb mit Recht ebenso wie ich auf die Anbringung einer derartig unsicheren Korrektur verzichtet. Im übrigen wird sich kein Experimentator auf eine Methode verlassen, welche Meßergebnisse liefert, an denen erst Korrekturen angebracht werden müssen, welche ebenso groß oder größer sind als das, was man messen will. Abgesehen davon aber hat Koenigsberger meinen Einwand, daß die Rüttenauerschen Messungen durch ein magnetisches Streufeld gefälscht waren, keineswegs widerlegt*. Ich habe durchaus nicht, wie Koenigsberger sagt, „übersehen“, daß bei meinen Kontrollmessungen nach der Methode von Rüttenauer mein Streufeld möglicherweise größer war als bei Rüttenauer. Auf S. 404 meiner zitierten Arbeit findet sich folgender Satz: „Bei Rüttenauer mag die Magnetfeldstreuung vielleicht kleiner gewesen sein als bei mir, doch waren auch seine Abstände kleiner, so daß er in vielen Fällen in großer Nähe des Magneten arbeitete, nämlich im Abstande von 12 cm.“ Weder eine „Rechnung“, noch „Bussolenversuche“ vermögen zu zeigen, ob der von Rüttenauer benutzte Eisenkonus mit

* Daß elektrische Streufelder bei Rüttenauer vorhanden waren, wogegen sich Koenigsberger ebenfalls verteidigt, habe ich gar nicht behauptet.

einer Bohrung von fast 2 cm Breite genügenden Schutz vor Streufeldern bei seinen Messungen geboten hat, sondern nur Versuche mit dem Strahl selbst als Prüfkörper, wie ich sie auf S. 403 und 404 meiner Arbeit beschrieben habe. Es sei nochmals betont, daß alle in meiner Arbeit verwerteten Messungen frei sind von Einwirkungen des magnetischen Streufeldes, weil sie mit einem stets neutralen Strahl und in großem Abstand vom Magneten (etwa 30 cm) ausgeführt wurden. Ich halte deshalb meine Behauptung (S. 405 meiner Arbeit) voll aufrecht: „Ohne behaupten zu wollen, die Gründe für die Unterschiede der Ergebnisse in den Messungen der freien Weglängen von Rüttenauer und mir völlig aufgeklärt zu haben. glaube ich doch, daß der Ort, wo sie zu suchen sind. gewiesen ist.“

Der neue Einwand, den Koenigsberger nunmehr gegen W. Wiens und meine Messungen erhebt, besteht in der Behauptung, daß unsere Ergebnisse dadurch gefälscht sind, daß die Umladungsmessungen nicht auf freier Strecke erfolgt sind, sondern der Strahl zwischen zwei Metallplatten verlief, deren Abstand nur 1 bis 2 mm betrug. Koenigsberger bezieht sich dabei auf „wenige beiläufig angestellte Beobachtungen“ (S. 891) gemeinsam mit Kutschewski aus dem Jahre 1912, nach denen Eisenkapillaren von 0,8 mm Durchmesser, die der Strahl zu passieren hatte. die Umladungen beschleunigten, und zwar so, wie ein Luftdruck von mehreren hunderstel mm Hg. An der zitierten Stelle (Ann. d. Phys. **37**. 191, 1912), sind indessen die Beobachtungen nicht zu finden. Nach einem anderen Zitat von K. Glimme und J. Koenigsberger (ZS. f. Phys. **6**. 294, 1921, Anm. 5) sind die Versuche gemeinsam mit Rüttenauer ausgeführt; jedoch ist nicht genauer angegeben, wo sie zu finden sind.

Es scheint mir wenig zweckmäßig, lediglich die Gründe anzugeben. welche die Realität eines solchen Effektes sehr unwahrscheinlich machen. Ich habe es vorgezogen, einige Versuche anzustellen*, welche denn auch zeigten, daß die Werte der freien Weglängen gar nicht dadurch beeinflußt werden, ob der Strahl zwischen nahen Metallwänden verläuft oder auf freier Strecke. Die Versuchsanordnung und einige Meßergebnisse mit einem Gesamtwasserstoffkanalstrahl teile ich in Fig. 1 kurz mit.

In den Beobachtungsraum *B* aus Messing waren im gegenseitigen Abstand von 6 cm (von Mitte zu Mitte) die beiden Ablenkungskondensatoren aus Messing von 5 mm Länge und 2 mm Plattenabstand an-

* Die Versuche wurden durch anderweitige Pflichten längere Zeit hinausgeschoben, worauf die Verzögerung meiner Erwiderung zurückzuführen ist.

gebracht. Die eine Platte jedes Kondensators war geerdet, die zweite isoliert herausgeführt.

Die Kondensatoren, an die eine genügend hohe konstante Spannungsdifferenz angelegt werden konnte, waren so kurz gewählt, um die lästigen Umladungen im Felde vernachlässigen zu können. Aus dem gleichen Grunde wurde nur bei ziemlich niedrigen Drucken beobachtet *. Zwischen die Kondensatorplatten konnten mittels Schrauben und Schliffen die beiden geerdeten Platten $P$, die wenig kürzer waren als der Zwischenraum zwischen den Kondensatoren, im Vakuum symmetrisch zur Mitte einander genähert oder voneinander entfernt werden, so daß der Kanalstrahl zwischen den beiden Ablenkungskondensatoren entweder auf freier Strecke oder zwischen ganz nahen Metallwänden verlief. Der Einfluß des Plattenabstandes auf die Werte der freien Weglängen sollte untersucht werden.

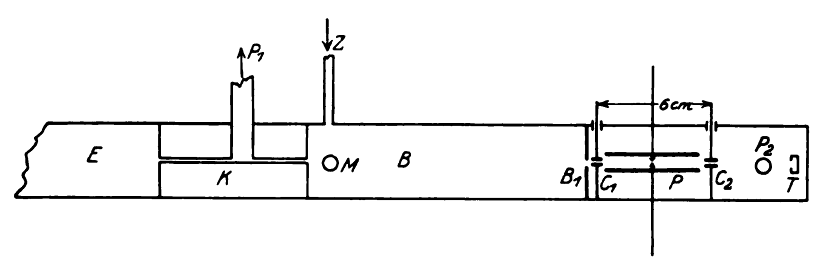



Fig. 1.

$E$ Entladungsraum. $B$ Beobachtungsraum. $P_1$, $P_2$ Leitung zu den Pumpen. $K$ durchbohrte Kathode. $C_1$, $C_2$ Ablenkungskondensatoren (0,5 cm lang. 2 mm Plattenabstand). $P$ verschiebbares Plattenpaar aus Messing. $T$ lineares Thermoelement. $M$ Leitung zum Mc Leod. $Z$ Wasserstoffzuströmung. $B_1$ Blende.

Der Beobachtungsraum war trotz Kühlung mit flüssiger Luft oder fester $CO_2$ + Alkohol und Durchströmung nicht ganz frei von Dämpfen wegen der Anwesenheit von Fettschliffen. Die nach der Methode I von Wien ** ausgeführten Messungen der freien Weglängen haben deshalb Werte ergeben, die innerhalb der Fehlergrenzen mit meinen früheren Messungen nach Methode III am Gesamtwasserstoffkanalstrahl in einem nicht ganz von Dämpfen freien Raum bestens übereinstimmen. Die Methode I von Wien wurde gewählt, weil sie und die Rüttenauersche Methode allein Messungen auf freier Bahn ermöglichen. Diese beiden Methoden sind aber, wie ich in meiner Arbeit (S. 391 oben) gezeigt habe, wesentlich

* Gerade bei niedrigen Drucken müßte der Einfluß naher Metallwände sich am stärksten geltend machen.

** Alles Nähere über die Methoden vergleiche meine zitierte Arbeit S. 378 bis 384.

ungenauer als die Methode II von Wien und die früher von mir benutzte Methode III. Einige Meßergebnisse seien kurz mitgeteilt:

1. Gasdruck 0,0021 mm Hg. Entladungsspannung 16 000 Volt.

| Abstand der Platten $P$ mm | $L_1$ cm | $L_2$ cm |
|---|---|---|
| > 10 | 7,1 | 52 |
| 4 | 7 | 47 |
| 1 bis 2 | 6,7 | 44 |

2. Gasdruck 0,0047 mm Hg. Entladungsspannung 16 600 Volt.

| Abstand der Platten $P$ mm | $L_1$ cm | $L_2$ cm |
|---|---|---|
| 15 | 6,2 | 39 |
| 4 | 6,8 | 43 |
| 1 bis 2 | 6,5 | 42 |

Die Zahlen für die freien Weglängen sind, wie man sieht, innerhalb der Meßfehler unabhängig von dem Abstand der Platten $P$. Auch bei anderen, in der gleichen Weise ausgeführten Messungen, zum Teil bei noch größerer Annäherung der Platten, habe ich keinen Einfluß bemerken können.

Die von mir schon früher gefundene, nicht lineare Abhängigkeit meiner Werte der freien Weglängen vom Druck wurde, wie ich früher gezeigt habe, genau linear*, wenn man alle Dampfreste vermied. Die Wirkung der nahen Metallwände, die Koenigsberger auch für die mangelnde Druckproportionalität bei meinen früheren Messungen verantwortlich machen will, hat hierauf natürlich ebenfalls keinen Einfluß, weil sie, wie man sieht, die freien Weglängen überhaupt nicht beeinflußt. Damit ist der Einwand von Koenigsberger gegen W. Wiens und meine Messungen widerlegt. Ich muß deshalb die Behauptung Koenigsbergers, daß die Messungen Rüttenauers nicht mit so großen systematischen Fehlern behaftet sind, wie die meinigen, aufs entschiedenste zurückweisen. Ich behaupte vielmehr, daß meine Zahlenwerte (Tab. XI, S. 413 meiner Arbeit) nach unseren heutigen Kenntnissen wesentlich frei von Fehlern sind und mit dem gleichen Vertrauen auch in Zukunft benutzt werden können, mit dem sie seit ihrer Veröffentlichung von zahl-

* Wie Koenigsberger zu der Behauptung kommt (S. 887), auch bei Vermeidung von Dämpfen wäre die Druckproportionalität bei mir nicht ganz erreicht gewesen, verstehe ich nicht (vgl. Fig. 14, S. 112 l. c.).

reichen Autoren bei ihren Überlegungen benutzt worden sind. Damit ist auch W. Wiens sowohl, wie meine Darstellung der Umladungsvorgänge in den neuen Handbüchern der Physik als berechtigt erwiesen.

Zu dem Nachtrag Koenigsbergers zu seiner Arbeit seien mir noch folgende Bemerkungen gestattet:

Meine Darstellung der Ergebnisse über die Streuung der Kanalstrahlen im Handbuch der Physik* habe ich in Anbetracht der Unzulänglichkeit unserer Kenntnisse auf diesem Gebiet möglichst kurz gehalten. Insbesondere sind die Versuchsbedingungen bei R. Conrad** so unübersichtlich (wie auch G. P. Thomson*** bemerkt) und die Verwertung der Messungen so kompliziert, daß Conrads Ergebnisse sich meines Erachtens einer sachlichen Beurteilung entziehen. Geheimrat Wien ermächtigt mich, auf die Bemerkungen Koenigsbergers zu seinem Handbuchbeitrag**** folgendes zu erwidern:

1. In der Veröffentlichung von J. Koenigsberger und J. Kutschewski (Verh. d. D. Phys. Ges. **13**, 151, 1911) ist zwar die Möglichkeit einer Vergrößerung der Massendispersion trotz kleiner Ablenkung für ein magnetisches Kanalstrahlenspektrum durch Anwendung entgegengesetzt gerichteter magnetischer und elektrischer Ablenkung (Analogie des geradsichtigen Prismas) angegeben, jedoch nicht das Prinzip der Geschwindigkeitsfokussierung (Analogie des achromatischen Prismas), das den wesentlichen Gedanken bei Aston bildet und dem er allein seine Erfolge verdankt.

2. Bei den Absorptionsmessungen der Kanalstrahlen von W. Wien war besonders dafür gesorgt und eigenst kontrolliert, daß die nach der Seite gestreute Strahlung noch von der großen Fläche des Thermoelementes mit aufgefangen wurde. Dadurch sollte gerade der Einfluß der Streuung nach Möglichkeit ausgeschaltet werden.

München, Physikalisches Institut der Universität, 9. März 1928.

---

* Handb. d. Phys., Bd. XXIV, Berlin, J. Springer, 1927.

** R. Conrad, ZS. f. Phys. **35**, 86 ff., 1925.

*** G. P. Thomson, ebenda **46**, 94 Mitte, 1928.

**** W. Wien, Kanalstrahlen, Handb. d. Experimentalphys., Bd. XIV, Leipzig, Akad. Verlagsges., 1927.

# Eine Bemerkung zur Arbeit von E. Rupp*.

Von S. J. Wawilow in Moskau.

(Eingegangen am 22. März 1928.)

In der interessanten Arbeit von Herrn E. Rupp ist die Verschiebung der Wellenlänge des Lichtes beim Durchgang durch eine Kerrzelle nachgewiesen. Dabei ist diese Erscheinung empirisch als Modulation der Lichtfrequenz durch die Frequenz der angelegten Spannung gedeutet. Ich möchte in Erinnerung bringen, daß die genannte Verschiebung eine unmittelbare Folgerung der allgemeinen Fassung des Dopplerschen Prinzips ist, wie es von W. A. Michelson** formuliert wurde. Es ist nämlich:

$$\nu = \nu_0 \left[1 \pm \frac{1}{c} \sum \left(\mu \frac{ds}{dt} + s \frac{d\mu}{dt}\right)\right],$$

wo $\mu$ der Brechungsexponent des Mediums ist. In einem Kerrschen Kondensator wird, wenn man z. B. die zum Felde parallele Komponente beobachtet:

$$\mu = \mu_0 + \frac{K}{3} \lambda E^2,$$

wo $K$ die Kerrsche Konstante und $E$ die angelegte Spannung ist. Demgemäß muß die Frequenz des Lichtes, das durch die Kerrzelle auf der Strecke $l$ durchgelassen wurde, verändert werden:

$$\nu = \nu_0 \left(1 + \frac{CK}{3c} \frac{d(\lambda E^2)}{dt}\right).$$

Die von Herrn Rupp beobachtete Verbreiterung der Thalliumlinie kann also als ein experimenteller Nachweis des Doppler-Michelsonschen Prinzips interpretiert werden.

Moskau, Institut für Physik und Biophysik.

---

* E. Rupp, Eine neue Anordnung zum Nachweis der Teilfrequenzen bei Lichtwellen periodisch schwankender Intensität. ZS. f. Phys. **47**, 72, 1928.

** W. A. Michelson, Journ. russ. phys. chem. Ges. **31**, 119, 1899; Astrophys. Journ. **13**, 192, 1901.

---

## Berichtigung

zu der Arbeit: Über die $\beta$-Strahlung des Protactiniums*). Von Otto Hahn und Aristid v. Grosse.

In der Zusammenfassung S. 10, Zeile 2 lies: Die Halbwertsdicke im Aluminium statt: Die Halbwertsdicke im Actinium.

---

* ZS. f. Phys. **48**, 1—10, 1928.

# Zu Diracs Theorie des Kreiselelektrons.

Von **A. Landé** in Tübingen.

(Eingegangen am 24. März 1928.)

**§ 1. Allgemeinere Form der Koppelungsmatrizen. — § 2. Hydrodynamisches Strömungsfeld. — § 3. Analogon in der klassischen Mechanik.**

§ 1. Die von Dirac* entwickelte Wellenmechanik des rotierenden Elektrons ist besonders deswegen so überzeugend, weil sie gegenüber der früheren Theorie des Punktelektrons keine Komplizierung, sondern eher eine Vereinfachung durch Reduktion der früheren Wellengleichung zweiter Ordnung auf solche erster Ordnung bringt. Diracs Gleichungssystem für die vier gekoppelten Wellenfunktionen $\psi_1$ bis $\psi_4$ lautet:

$$\left\{ i \sum_k \gamma_k \left( p_k + \frac{\varepsilon}{c} \Phi_k \right) + \mu c, \ \psi_\zeta \right\} = 0 \quad (\zeta = 1, 2, 3, 4). \tag{1}$$

Die darin vorkommenden vier Operatoren $\gamma_1$ bis $\gamma_4$ sind mit den Koordinaten $x_k$, den Impulsen $p_k$ und den Potentialkomponenten $\Phi_k$ vertauschbar, sollen jedoch bei Ausübung auf $\psi_\zeta$ das Resultat

$$\{\gamma_k \psi_\zeta\} = \sum_{\zeta'} \gamma_k^{\zeta\zeta'} \cdot \psi_{\zeta'} \tag{2}$$

ergeben; die konstanten Koeffizienten $\gamma_k^{\zeta\zeta'}$ sind dabei gewisse Matrixkomponenten, durch deren nähere Angabe erst die Koppelungsoperatoren $\gamma_k$ in (2) definiert sind. Für die $\gamma_k$ wird verlangt

$$\left. \begin{aligned} (\gamma_k)^2 &= 1 \ (= \text{Einheitsmatrix}) \\ \gamma_k \cdot \gamma_l &= -\gamma_l \cdot \gamma_k \quad \text{für} \quad k \neq l \end{aligned} \right\} \tag{3}$$

wodurch die Invarianz der Wellengleichung (1) gegenüber Lorentztransformationen garantiert ist.

Dirac selbst hat seine Theorie mit Hilfe spezieller $\gamma$-Matrizen** durchgeführt, welche etwas unnatürliche Realitätseigenschaften besitzen, $\gamma_1$ und $\gamma_3$ imaginär, $\gamma_2$ und $\gamma_4$ reell. Man wird im Sinne der Relativitätstheorie lieber $\gamma_1\, \gamma_2\, \gamma_3$ reell und nur $\gamma_4$ imaginär annehmen wollen, um größere Symmetrie zu erreichen. Wir möchten deshalb an Stelle von

* P. Dirac, Proc. Roy. Soc., Februar 1928.

** Diracs $\gamma$-Matrizen lauten: $\gamma_1^{14} = \gamma_1^{23} = -i$, $\gamma_2^{14} = -\gamma_2^{23} = -1$, $\gamma_3^{13} = -\gamma_3^{24} = -i$, $\gamma_4^{11} = \gamma_4^{22} = -\gamma_4^{33} = -\gamma_4^{44} = 1$, dabei $\gamma_k^{\zeta\zeta'} = \gamma_k^{\zeta'\zeta}$. Aus ihnen entstehen durch eine spezielle „Drehung" die Matrizen (4).

Dirac zunächst folgende Koppelungsmatrizen betrachten, die ebenfalls den Bedingungen (3) genügen:

$$\left.\begin{array}{ll}\gamma_1 = \begin{Bmatrix} . & . & . & -1 \\ . & . & +1 & . \\ . & +1 & . & . \\ -1 & . & . & . \end{Bmatrix}, & \gamma_2 = \begin{Bmatrix} -1 & . & . & . \\ . & -1 & . & . \\ . & . & +1 & . \\ . & . & . & +1 \end{Bmatrix}, \\ \gamma_3 = \begin{Bmatrix} . & . & +1 & . \\ . & . & . & +1 \\ +1 & . & . & . \\ . & +1 & . & . \end{Bmatrix}, & \gamma_4 = \begin{Bmatrix} . & . & . & -i \\ . & . & -i & . \\ . & +i & . & . \\ +i & . & . & . \end{Bmatrix}. \end{array}\right| \quad (4)$$

Sie haben, ebenso wie Diracs $\gamma$, die hermitische Eigenschaft

$$\gamma_k^{\zeta\zeta'} = \tilde{\gamma}_k^{\zeta'\zeta}, \quad (4')$$

wo $\sim$ den Übergang zum Konjugiertkomplexen bedeutet.

Die Definition des Operators $\mathfrak{S}$ durch

$$\mathfrak{S}_{kl} = \frac{h}{2i\pi}\gamma_k\gamma_l = -\frac{h}{2i\pi}\gamma_l\gamma_k \quad \text{und} \quad \{\mathfrak{S}_{kl}\psi_\zeta\} = \sum_{\zeta'}\mathfrak{S}_{kl}^{\zeta\zeta'}\cdot\psi_{\zeta'} \quad (5)$$

gibt im einzelnen mit Hilfe von (4) die Matrizen

$$\left.\begin{array}{ll}\mathfrak{S}_{23} = \frac{h}{2\pi}\begin{Bmatrix} . & . & -i & . \\ . & . & . & -i \\ i & . & . & . \\ . & i & . & . \end{Bmatrix}, & \mathfrak{S}_{31} = \frac{h}{2\pi}\begin{Bmatrix} . & i & . & . \\ -i & . & . & . \\ . & . & . & -i \\ . & . & i & . \end{Bmatrix}, \\ \mathfrak{S}_{12} = \frac{h}{2\pi}\begin{Bmatrix} . & . & . & -i \\ . & . & i & . \\ . & -i & . & . \\ i & . & . & . \end{Bmatrix}, & \mathfrak{S}_{14} = \frac{h}{2\pi}\begin{Bmatrix} -1 & . & . & . \\ . & 1 & . & . \\ . & . & -1 & . \\ . & . & . & 1 \end{Bmatrix}, \\ \mathfrak{S}_{24} = \frac{h}{2\pi}\begin{Bmatrix} . & . & . & 1 \\ . & . & 1 & . \\ . & 1 & . & . \\ 1 & . & . & . \end{Bmatrix}, & \mathfrak{S}_{34} = \frac{h}{2\pi}\begin{Bmatrix} . & 1 & . & . \\ 1 & . & . & . \\ . & . & . & -1 \\ . & . & -1 & . \end{Bmatrix}. \end{array}\right| \quad (5')$$

Unabhängig von der speziellen $\gamma$-Wahl ist nach (3), (4') und (5) allgemein

$$\begin{aligned}\mathfrak{S}_{kl}^{\zeta\zeta'} - \tilde{\mathfrak{S}}_{kl}^{\zeta'\zeta} &= \frac{h}{2i\pi}[(\gamma_k\gamma_l)^{\zeta\zeta'} + (\widetilde{\gamma_k\gamma_l})^{\zeta'\zeta}] = \frac{h}{2i\pi}\sum_\alpha[\gamma_k^{\zeta\alpha}\gamma_l^{\alpha\zeta'} + \gamma_k^{\alpha\zeta'}\gamma_l^{\zeta\alpha}] \\ &= \frac{h}{2i\pi}(\gamma_k\gamma_l + \gamma_l\gamma_k)^{\zeta\zeta'} = 0,\end{aligned} \quad (6)$$

d. h. die $\mathfrak{S}_{kl}$ sind hermitisch; ferner ist allgemein nach (3) und (5)

$$(\mathfrak{S}_{kl})^2 = \left(\frac{h}{2i\pi}\right)^2\cdot\gamma_k\gamma_l\cdot\gamma_k\gamma_l = -\left(\frac{h}{2i\pi}\right)^2\gamma_k\gamma_k\gamma_l\gamma_l = \left(\frac{h}{2\pi}\right)^2\cdot 1 \quad (6')$$

und schließlich die Diagonalsumme

$$\sum_\zeta \mathfrak{S}_{kl}^{\zeta\zeta} = \frac{h}{2i\pi}\sum_\zeta\sum_{\zeta'}\gamma_k^{\zeta\zeta'}\gamma_l^{\zeta'\zeta} = \frac{h}{2i\pi}\cdot\frac{1}{2}\sum_\zeta\sum_{\zeta'}(\gamma_k^{\zeta\zeta'}\gamma_l^{\zeta'\zeta}-\gamma_l^{\zeta\zeta'}\gamma_k^{\zeta'\zeta}) = 0. \qquad (6'')$$

Führt man die Beziehungen

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{S}_{23} &= \mathfrak{Q}_x, \ \ldots, \ \mathfrak{S}_{14} = i\,\mathfrak{P}_x, \\ \mathfrak{M}_{23} &= \mathfrak{H}_x, \ \ldots, \ \mathfrak{M}_{14} = -i\,\mathfrak{E}_x \quad (\mathfrak{M} = \mathrm{Rot}\,\Phi) \end{aligned}\right| \qquad (7)$$

ein, so läßt sich nach Dirac die Wellengleichung (1) auf die Form

$$\left\{\sum_k\left(p_k + \frac{\varepsilon}{c}\Phi_k\right)^2 + \mu^2 c^2 + \frac{\varepsilon}{c}(\mathfrak{M}\,\mathfrak{S}), \quad \psi_\zeta\right\} = 0 \qquad (8)$$

bringen mit den Operatoren

$$p_k = \frac{h}{2i\pi}\frac{\partial}{\partial x_k} \quad \text{und} \quad \mathfrak{M}\,\mathfrak{S} = \mathfrak{M}_{23}\mathfrak{S}_{23} + \cdots = (\mathfrak{H}\,\mathfrak{Q}) + (\mathfrak{E}\,\mathfrak{P}). \qquad (9)$$

Bei Diracs Wahl der $\gamma$ ergab sich ein magnetisches Moment $\mathfrak{Q}$ mit reellem Operator $\mathfrak{Q}_x$, imaginärem $\mathfrak{Q}_y$ und reellem $\mathfrak{Q}_z$, ein elektrisches Moment $\mathfrak{P}$ mit imaginärem $\mathfrak{P}_x$, reellem $\mathfrak{P}_y$, imaginärem $\mathfrak{P}_z$. Dagegen sind hier $\mathfrak{Q}_x\mathfrak{Q}_y\mathfrak{Q}_z$ reell, $\mathfrak{P}_x\mathfrak{P}_y\mathfrak{P}_z$ imaginär; hier wie bei Dirac wird nach (6′)

$$\mathfrak{Q}_x^2 = \mathfrak{Q}_y^2 = \mathfrak{Q}_z^2 = \left(\frac{h}{2\pi}\right)^2\cdot 1 = -\mathfrak{P}_x^2 = -\mathfrak{P}_y^2 = -\mathfrak{P}_z^2, \qquad (10)$$

so daß sich an Diracs physikalischen Folgerungen nichts ändert. — Zu den allgemeinen Gleichungen (3), (6), (6′), (10) führen alle die Matrizen $\gamma'$, welche aus dem $\gamma$ durch eine vierdimensionale „Drehung"

$$\gamma_k' = \sum_j \alpha_{kj}\gamma_j \quad \left(\sum_j \alpha_{kj}\alpha_{lj} = \delta_{kl} = \sum_j \alpha_{jk}\alpha_{jl}\right) \qquad (11)$$

entstehen (diese Transformation soll nur auf die $\gamma$, nicht auf die Koordinaten $x_1$ bis $x_4$ ausgeübt werden). Die dabei resultierenden Matrizen $\mathfrak{S}'$ sind im allgemeinen verschieden von den $\mathfrak{S}$. Die besonderen $\mathfrak{S}$ haben also, im Gegensatz zu den $\mathfrak{S}^2$, keine physikalisch invariante Bedeutung, ebensowenig wie die besonderen $\gamma$.

Eine Minkowskische Drehung des Koordinatensystems allein bei festgehaltenen Koppelungsoperatoren $\gamma$ führt zu Wellengleichungen in den neuen Koordinaten $x_k'$ von der Form

$$\left\{i\sum_j\gamma_j\sum_k\left(\alpha_{kj}p_k' + \frac{\varepsilon}{c}\alpha_{kj}\Phi_k'\right) + \mu c, \ \psi_\zeta\right\}$$
$$= \left\{i\sum_k\gamma_k'\left(p_k' + \frac{\varepsilon}{c}\Phi_k'\right) + \mu c, \ \psi_\zeta\right\} = 0,$$

mit Operatoren $\gamma'$, welche aus dem $\gamma$ durch die Drehungsformation (11) entstehen. Eine Transformation der $\gamma$ allein, bei festgehaltenem Koordinatensystem, welche zu den Gleichungen

$$\left\{i\sum_k\gamma_k'\left(p_k + \frac{\varepsilon}{c}\Phi_k\right) + \mu c, \ \psi_\zeta\right\} = 0$$

führt, ist somit äquivalent einer inversen Transformation der Koordinaten allein. Wenn also nach bekannten Sätzen bei einer kanonischen Transformation der Koordinaten die Matrixelemente eines Operators invariant sind, so sind sie auch invariant beim Übergang zu neuen $\gamma'$ bei unveränderten Koordinaten. Dies wird im folgenden benutzt.

§ 2. Es ist jetzt zu zeigen, daß die Überlagerung der Wellenfunktionen $\psi_1$ bis $\psi_4$ eine entsprechende Hydrodynamik gibt, wie sie von Gordon und später von O. Klein* für die $\psi$-Funktion des relativistischen Punktelektrons eingeführt wurde. Bildet man nämlich aus den Wellengleichungen $\{H, \psi\} = 0$ und $\{\tilde{H}\tilde{\psi}\} = 0$ durch Multiplikation mit dem konjugierten $\psi$ und Subtraktion die Gleichung

$$\sum_\zeta (\tilde{\psi}_\zeta H \psi_\zeta - \psi_\zeta \tilde{H} \tilde{\psi}_\zeta) = 0,$$

so reduziert sich diese auf die Form

$$0 = \sum_\zeta \operatorname{Div} \left[\frac{h}{2 i \pi}(\tilde{\psi}_\zeta \operatorname{Grad} \psi_\zeta - \psi_\zeta \operatorname{Grad} \tilde{\psi}_\zeta) + \frac{2\varepsilon}{c} \Phi \psi_\zeta \tilde{\psi}_\zeta\right]$$
$$+ \frac{2 i \pi}{h} \frac{\varepsilon}{c} (\tilde{\psi} \mathfrak{M} \mathfrak{G} \psi - \psi \mathfrak{M} \tilde{\mathfrak{G}} \tilde{\psi}), \tag{11a}$$

in der das Glied mit der Viererdivergenz von Gordon als Div des Viererströmungsvektors $\mathfrak{J}$ gedeutet war. Diese Strömungsdeutung ist auch hier aufrechtzuerhalten, weil das letzte Glied in (11a) verschwindet; es ist nämlich

$$\sum_\zeta \mathfrak{M} (\tilde{\psi}_\zeta \mathfrak{G} \psi_\zeta - \psi_\zeta \tilde{\mathfrak{G}} \tilde{\psi}_\zeta) = \sum_{kl} \mathfrak{M}_{kl} \sum_\zeta (\tilde{\psi}_\zeta \mathfrak{G}_{kl} \psi_\zeta - \psi_\zeta \tilde{\mathfrak{G}}_{kl} \tilde{\psi}_\zeta)$$
$$= \sum_{kl} \mathfrak{M}_{kl} \sum_\zeta \sum_{\zeta'} (\tilde{\psi}_\zeta \mathfrak{G}_{kl}^{\zeta\zeta'} \psi_{\zeta'} - \psi_\zeta \tilde{\mathfrak{G}}_{kl}^{\zeta\zeta'} \tilde{\psi}_{\zeta'})$$
$$= \sum_{kl} \mathfrak{M}_{kl} \sum_\zeta \sum_{\zeta'} \tilde{\psi}_\zeta \psi_{\zeta'} (\mathfrak{G}_{kl}^{\zeta\zeta'} - \tilde{\mathfrak{G}}_{kl}^{\zeta'\zeta}) = 0,$$

unter Benutzung von (6). (11) hat also die Form der Kontinuitätsgleichung

$$\operatorname{Div} \mathfrak{J} = 0 \quad \text{mit} \quad \mathfrak{J} = \sum_\zeta \left[\frac{h}{2 i \pi}(\tilde{\psi}_\zeta \operatorname{Grad} \psi_\zeta - \psi_\zeta \operatorname{Grad} \tilde{\psi}_\zeta) + \frac{2\varepsilon}{c} \Phi \psi_\zeta \tilde{\psi}_\zeta\right]. \tag{12}$$

Der entsprechende Additionsprozeß $\tilde{\psi} H \psi + \psi \tilde{H} \psi = 0$ führt bekanntlich zur Energiedichte. Zu den auch beim Punktelektron vorhandenen Energiegliedern kommt hier ein Glied proportional zu

$$\sum_\zeta \mathfrak{M} (\tilde{\psi}_\zeta \mathfrak{G} \psi_\zeta + \psi_\zeta \tilde{\mathfrak{G}} \tilde{\psi}_\zeta) = \sum_{kl} \mathfrak{M}_{kl} \sum_\zeta \sum_{\zeta'} \tilde{\psi}_\zeta \psi_{\zeta'} (\mathfrak{G}_{kl}^{\zeta\zeta'} + \tilde{\mathfrak{G}}_{kl}^{\zeta'\zeta})$$
$$= 2 \sum_{kl} \mathfrak{M}_{kl} \sum_\zeta \sum_{\zeta'} \tilde{\psi}_\zeta \psi_{\zeta'} \mathfrak{G}_{kl}^{\zeta\zeta'} \tag{13}$$

hinzu, welches als Koppelungsenergiedichte der vier an der Strömung beteiligten $\psi$-Komponenten zu deuten ist. Der Faktor jedes einzelnen $\mathfrak{M}_{kl}$ in (13) ist reell, wie aus (6) folgt. Die Koppelungsenergiedichte besteht also aus einem reellen magnetischen Anteil und einem imaginären (wegen $\mathfrak{M}_{14} = -i\mathfrak{E}_x$ usw.) elektrischen Anteil.

* W. Gordon, ZS. f. Phys. **40**, 117, 1926; O. Klein, ebenda **41**, 407, 1927.

Daß diese Dichte der Koppelungsenergie keine unmittelbare physikalische Bedeutung hat, sieht man schon aus deren Auftreten eines imaginären Energieanteils, ferner daraus, daß ihre Größe von den einzelnen $\mathfrak{G}_{kl}^{\zeta\zeta'}$ abhängt, deren Werte ja mit der willkürlichen Wahl der zugrunde liegenden $\gamma$-Matrizen variieren. Es darf eben, wie in jeder Feldtheorie, nur das Integral der Energiedichte über den ganzen Raum als physikalische Größe angesehen werden. Das Raumintegral von (13) ist nun

$$\left.\begin{aligned} \text{Koppelungsenergie} &= 2\sum_{kl}\sum_{\zeta}\sum_{\zeta'}\mathfrak{M}_{kl}^{\zeta\zeta'}\cdot\mathfrak{G}_{kl}^{\zeta\zeta'} \\ \text{mit } \mathfrak{M}_{kl}^{\zeta\zeta'} &= \int\tilde{\psi}_{\zeta}\,\psi_{\zeta'}\,\mathfrak{M}_{kl}\,dv. \end{aligned}\right\} \tag{14}$$

In dem besonderen Falle räumlich konstanten Feldes $\mathfrak{M}$ verschwinden die Matrixelemente $\mathfrak{M}_{kl}^{\zeta\zeta'}$ für $\zeta \neq \zeta'$, und es ist in diesem Falle speziell die Koppelungsenergie $= 2\sum_{kl}\mathfrak{M}_{kl}\cdot\sum_{\zeta}\mathfrak{G}_{kl}^{\zeta\zeta} = 0$ wegen (6″). Allgemein läßt sich (14) auf die Form

$$\text{Koppelungsenergie} = -\frac{2c}{\varepsilon}\left\{\sum_{\zeta}\sum_{k}\left[\left(p_k + \frac{\varepsilon}{c}\,\Phi_k\right)^2\right]^{\zeta\zeta} + 4\mu^2c^2\right\} \tag{14'}$$

bringen, wie man erkennt, wenn man (8) mit $\tilde{\psi}_{\zeta}$ multipliziert, über den ganzen Raum integriert und über $\zeta$ von 1 bis 4 summiert. (14′) enthält gar nicht mehr wie (14) die einzelnen $\mathfrak{G}_{kl}^{\zeta\zeta'}$, sondern nur die Diagonalsumme der Matrix des Operators $\left(p_k + \frac{\varepsilon}{c}\,\Phi_k\right)^2$. Da letztere sich bei den kanonischen Lorentztransformationen nicht ändert, bleibt sie auch beim Übergang zu anderer $\gamma$-Wahl unverändert, die ja jener Koordinatentransformation äquivalent ist.

§ 3. Für viele Zwecke ist der Ansatz

$$\psi_{\zeta} = \alpha_{\zeta}\cdot e^{2i\pi W_{\zeta}/h} \quad (\zeta = 1, 2, 3, 4) \tag{15}$$

nützlich. In die Wellengleichung (8) eingesetzt führt er zu

$$\left.\begin{aligned} &\left(\frac{h}{2i\pi}\right)^2\alpha_{\zeta}\,\Box\,\alpha_{\zeta} + \alpha_{\zeta}^2\left(\operatorname{Grad} W_{\zeta} + \frac{\varepsilon}{c}\,\Phi\right)^2 + \alpha_{\zeta}^2\,\mu^2c^2 \\ &\quad + \frac{h}{4i\pi}\operatorname{Div}\left[2\alpha_{\zeta}^2\left(\operatorname{Grad} W_{\zeta} + \frac{\varepsilon}{c}\,\Phi\right)\right] \\ &\quad + \frac{\varepsilon}{c}\sum_{kl}\mathfrak{M}_{kl}\sum_{\zeta'}\mathfrak{G}_{kl}^{\zeta\zeta'}\,\alpha_{\zeta}\alpha_{\zeta'}\,e^{2i\pi(W_{\zeta}-W_{\zeta'})/h} = 0. \end{aligned}\right\} \tag{15'}$$

Summiert man über $\zeta$, so fällt das Div-Glied fort, da nach (12)

$$0 = \mathbf{Div}\,\mathfrak{J} = \operatorname{Div}\left[\frac{h}{2i\pi}(\tilde{\psi}\operatorname{Grad}\psi - \psi\operatorname{Grad}\tilde{\psi}) + \frac{2\varepsilon}{c}\,\Phi\,\psi\,\tilde{\psi}\right]$$

$$= \operatorname{Div}\left[2\alpha^2\left(\operatorname{Grad} W + \frac{\varepsilon}{c}\,\Phi\right)\right] = 0 \tag{16}$$

ungenauer als die Methode II von Wien und die früher von mir benutzte Methode III. Einige Meßergebnisse seien kurz mitgeteilt:

1. Gasdruck 0,0021 mm Hg. Entladungsspannung 16000 Volt.

| Abstand der Platten $P$ mm | $L_1$ cm | $L_2$ cm |
|---|---|---|
| > 10 | 7,1 | 52 |
| 4 | 7 | 47 |
| 1 bis 2 | 6,7 | 44 |

2. Gasdruck 0,0047 mm Hg. Entladungsspannung 16600 Volt.

| Abstand der Platten $P$ mm | $L_1$ cm | $L_2$ cm |
|---|---|---|
| 15 | 6,2 | 39 |
| 4 | 6,8 | 43 |
| 1 bis 2 | 6,5 | 42 |

Die Zahlen für die freien Weglängen sind, wie man sieht, innerhalb der Meßfehler unabhängig von dem Abstand der Platten $P$. Auch bei anderen, in der gleichen Weise ausgeführten Messungen, zum Teil bei noch größerer Annäherung der Platten, habe ich keinen Einfluß bemerken können.

Die von mir schon früher gefundene, nicht lineare Abhängigkeit meiner Werte der freien Weglängen vom Druck wurde, wie ich früher gezeigt habe, genau linear*, wenn man alle Dampfreste vermied. Die Wirkung der nahen Metallwände, die Koenigsberger auch für die mangelnde Druckproportionalität bei meinen früheren Messungen verantwortlich machen will, hat hierauf natürlich ebenfalls keinen Einfluß, weil sie, wie man sieht, die freien Weglängen überhaupt nicht beeinflußt. Damit ist der Einwand von Koenigsberger gegen W. Wiens und meine Messungen widerlegt. Ich muß deshalb die Behauptung Koenigsbergers, daß die Messungen Rüttenauers nicht mit so großen systematischen Fehlern behaftet sind, wie die meinigen, aufs entschiedenste zurückweisen. Ich behaupte vielmehr, daß meine Zahlenwerte (Tab. XI, S. 413 meiner Arbeit) nach unseren heutigen Kenntnissen wesentlich frei von Fehlern sind und mit dem gleichen Vertrauen auch in Zukunft benutzt werden können, mit dem sie seit ihrer Veröffentlichung von zahl-

* Wie Koenigsberger zu der Behauptung kommt (S. 887), auch bei Vermeidung von Dämpfen wäre die Druckproportionalität bei mir nicht ganz erreicht gewesen, verstehe ich nicht (vgl. Fig. 14, S. 112 l. c.).

reichen Autoren bei ihren Überlegungen benutzt worden sind. Damit ist auch W. Wiens sowohl, wie meine Darstellung der Umladungsvorgänge in den neuen Handbüchern der Physik als berechtigt erwiesen.

Zu dem Nachtrag Koenigsbergers zu seiner Arbeit seien mir noch folgende Bemerkungen gestattet:

Meine Darstellung der Ergebnisse über die Streuung der Kanalstrahlen im Handbuch der Physik* habe ich in Anbetracht der Unzulänglichkeit unserer Kenntnisse auf diesem Gebiet möglichst kurz gehalten. Insbesondere sind die Versuchsbedingungen bei R. Conrad** so unübersichtlich (wie auch G. P. Thomson*** bemerkt) und die Verwertung der Messungen so kompliziert, daß Conrads Ergebnisse sich meines Erachtens einer sachlichen Beurteilung entziehen. Geheimrat Wien ermächtigt mich, auf die Bemerkungen Koenigsbergers zu seinem Handbuchbeitrag**** folgendes zu erwidern:

1. In der Veröffentlichung von J. Koenigsberger und J. Kutschewski (Verh. d. D. Phys. Ges. **13**, 151, 1911) ist zwar die Möglichkeit einer Vergrößerung der Massendispersion trotz kleiner Ablenkung für ein magnetisches Kanalstrahlenspektrum durch Anwendung entgegengesetzt gerichteter magnetischer und elektrischer Ablenkung (Analogie des geradsichtigen Prismas) angegeben, jedoch nicht das Prinzip der Geschwindigkeitsfokussierung (Analogie des achromatischen Prismas), das den wesentlichen Gedanken bei Aston bildet und dem er allein seine Erfolge verdankt.

2. Bei den Absorptionsmessungen der Kanalstrahlen von W. Wien war besonders dafür gesorgt und eigenst kontrolliert, daß die nach der Seite gestreute Strahlung noch von der großen Fläche des Thermoelementes mit aufgefangen wurde. Dadurch sollte gerade der Einfluß der Streuung nach Möglichkeit ausgeschaltet werden.

München, Physikalisches Institut der Universität, 9. März 1928.

* Handb. d. Phys., Bd. XXIV, Berlin, J. Springer, 1927.

** R. Conrad, ZS. f. Phys. **35**, 86 ff., 1925.

*** G. P. Thomson, ebenda **46**, 94 Mitte, 1928.

**** W. Wien, Kanalstrahlen, Handb. d. Experimentalphys., Bd. XIV, Leipzig, Akad. Verlagsges., 1927.

# Eine Bemerkung zur Arbeit von E. Rupp*.

Von **S. J. Wawilow** in Moskau.

(Eingegangen am 22. März 1928.)

In der interessanten Arbeit von Herrn E. Rupp ist die Verschiebung der Wellenlänge des Lichtes beim Durchgang durch eine Kerrzelle nachgewiesen. Dabei ist diese Erscheinung empirisch als Modulation der Lichtfrequenz durch die Frequenz der angelegten Spannung gedeutet. Ich möchte in Erinnerung bringen, daß die genannte Verschiebung eine unmittelbare Folgerung der allgemeinen Fassung des Dopplerschen Prinzips ist, wie es von W. A. Michelson** formuliert wurde. Es ist nämlich:

$$\nu = \nu_0 \left[1 \pm \frac{1}{c} \sum \left(\mu \frac{ds}{dt} + s \frac{d\mu}{dt}\right)\right],$$

wo $\mu$ der Brechungsexponent des Mediums ist. In einem Kerrschen Kondensator wird, wenn man z. B. die zum Felde parallele Komponente beobachtet:

$$\mu = \mu_0 + \frac{K}{3} \lambda E^2,$$

wo $K$ die Kerrsche Konstante und $E$ die angelegte Spannung ist. Demgemäß muß die Frequenz des Lichtes, das durch die Kerrzelle auf der Strecke $l$ durchgelassen wurde, verändert werden:

$$\nu = \nu_0 \left(1 + \frac{CK}{3c} \frac{d(\lambda E^2)}{dt}\right).$$

Die von Herrn Rupp beobachtete Verbreiterung der Thalliumlinie kann also als ein experimenteller Nachweis des Doppler-Michelsonschen Prinzips interpretiert werden.

Moskau, Institut für Physik und Biophysik.

---

* E. Rupp, Eine neue Anordnung zum Nachweis der Teilfrequenzen bei Lichtwellen periodisch schwankender Intensität. ZS. f. Phys. **47**, 72, 1928.

** W. A. Michelson, Journ. russ. phys. chem. Ges. **31**, 119, 1899; Astrophys. Journ. **13**, 192, 1901.

---

## Berichtigung

zu der Arbeit: Über die $\beta$-Strahlung des Protactiniums*). Von **Otto Hahn** und Aristid v. Grosse.

In der Zusammenfassung S. 10, Zeile 2 lies: Die Halbwertsdicke im Aluminium statt: Die Halbwertsdicke im Actinium.

---

* ZS. f. Phys. **48**, 1—10, 1928.

# Zu Diracs Theorie des Kreiselelektrons.

Von **A. Landé** in Tübingen.

(Eingegangen am 24. März 1928.)

§ 1. Allgemeinere Form der Koppelungsmatrizen. — § 2. Hydrodynamisches Strömungsfeld. — § 3. Analogon in der klassischen Mechanik.

§ 1. Die von Dirac* entwickelte Wellenmechanik des rotierenden Elektrons ist besonders deswegen so überzeugend, weil sie gegenüber der früheren Theorie des Punktelektrons keine Komplizierung, sondern eher eine Vereinfachung durch Reduktion der früheren Wellengleichung zweiter Ordnung auf solche erster Ordnung bringt. Diracs Gleichungssystem für die vier gekoppelten Wellenfunktionen $\psi_1$ bis $\psi_4$ lautet:

$$\left\{ i \sum_k \gamma_k \left( p_k + \frac{\varepsilon}{c} \Phi_k \right) + \mu c, \quad \psi_\zeta \right\} = 0 \qquad (\zeta = 1, 2, 3, 4). \tag{1}$$

Die darin vorkommenden vier Operatoren $\gamma_1$ bis $\gamma_4$ sind mit den Koordinaten $x_k$, den Impulsen $p_k$ und den Potentialkomponenten $\Phi_k$ vertauschbar, sollen jedoch bei Ausübung auf $\psi_\zeta$ das Resultat

$$\{\gamma_k \psi_\zeta\} = \sum_{\zeta'} \gamma_k^{\zeta\zeta'} \cdot \psi_{\zeta'} \tag{2}$$

ergeben; die konstanten Koeffizienten $\gamma_k^{\zeta\zeta'}$ sind dabei gewisse Matrixkomponenten, durch deren nähere Angabe erst die Koppelungsoperatoren $\gamma_k$ in (2) definiert sind. Für die $\gamma_k$ wird verlangt

$$\left.\begin{aligned} (\gamma_k)^2 &= 1 \; (= \text{Einheitsmatrix}) \\ \gamma_k \cdot \gamma_l &= -\gamma_l \cdot \gamma_k \quad \text{für} \quad k \neq l \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

wodurch die Invarianz der Wellengleichung (1) gegenüber Lorentztransformationen garantiert ist.

Dirac selbst hat seine Theorie mit Hilfe spezieller $\gamma$-Matrizen** durchgeführt, welche etwas unnatürliche Realitätseigenschaften besitzen, $\gamma_1$ und $\gamma_3$ imaginär, $\gamma_2$ und $\gamma_4$ reell. Man wird im Sinne der Relativitätstheorie lieber $\gamma_1\, \gamma_2\, \gamma_3$ reell und nur $\gamma_4$ imaginär annehmen wollen, um größere Symmetrie zu erreichen. Wir möchten deshalb an Stelle von

* P. Dirac, Proc. Roy. Soc., Februar 1928.

** Dirac s $\gamma$-Matrizen lauten: $\gamma_1^{14} = \gamma_1^{23} = -i$, $\gamma_2^{14} = -\gamma_2^{23} = -1$, $\gamma_3^{13} = -\gamma_3^{24} = -i$, $\gamma_4^{11} = \gamma_4^{22} = -\gamma_4^{33} = -\gamma_4^{44} = 1$, dabei $\gamma_k^{\zeta\zeta'} = \bar{\gamma}_k^{\zeta'\zeta}$. Aus ihnen entstehen durch eine spezielle „Drehung“ die Matrizen (4).

Dirac zunächst folgende Koppelungsmatrizen betrachten, die ebenfalls den Bedingungen (3) genügen:

$$\left.\begin{array}{l}
\gamma_1 = \begin{Bmatrix} \cdot & \cdot & \cdot & -1 \\ \cdot & \cdot & +1 & \cdot \\ \cdot & +1 & \cdot & \cdot \\ -1 & \cdot & \cdot & \cdot \end{Bmatrix}, \quad \gamma_2 = \begin{Bmatrix} -1 & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & -1 & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & +1 & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & +1 \end{Bmatrix}, \\
\gamma_3 = \begin{Bmatrix} \cdot & \cdot & +1 & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & +1 \\ +1 & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & +1 & \cdot & \cdot \end{Bmatrix}, \quad \gamma_4 = \begin{Bmatrix} \cdot & \cdot & \cdot & -i \\ \cdot & \cdot & -i & \cdot \\ \cdot & +i & \cdot & \cdot \\ +i & \cdot & \cdot & \cdot \end{Bmatrix}.
\end{array}\right| \tag{4}$$

Sie haben, ebenso wie Diracs $\gamma$, die hermitische Eigenschaft

$$\gamma_k^{\zeta\zeta'} = \tilde{\gamma}_k^{\zeta'\zeta}, \tag{4'}$$

wo $\sim$ den Übergang zum Konjugiertkomplexen bedeutet.

Die Definition des Operators $\mathfrak{S}$ durch

$$\mathfrak{S}_{kl} = \frac{h}{2i\pi}\gamma_k\gamma_l = -\frac{h}{2i\pi}\gamma_l\gamma_k \quad \text{und} \quad \{\mathfrak{S}_{kl}\,\psi_\zeta\} = \sum\nolimits_{\zeta'} \mathfrak{S}_{kl}^{\zeta\zeta'} \cdot \psi_{\zeta'} \tag{5}$$

gibt im einzelnen mit Hilfe von (4) die Matrizen

$$\left.\begin{array}{l}
\mathfrak{S}_{23} = \frac{h}{2\pi}\begin{Bmatrix} \cdot & \cdot & -i & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & -i \\ i & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & i & \cdot & \cdot \end{Bmatrix}, \quad \mathfrak{S}_{31} = \frac{h}{2\pi}\begin{Bmatrix} \cdot & i & \cdot & \cdot \\ -i & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & -i \\ \cdot & \cdot & i & \cdot \end{Bmatrix}, \\
\mathfrak{S}_{12} = \frac{h}{2\pi}\begin{Bmatrix} \cdot & \cdot & \cdot & -i \\ \cdot & \cdot & i & \cdot \\ \cdot & -i & \cdot & \cdot \\ i & \cdot & \cdot & \cdot \end{Bmatrix}, \quad \mathfrak{S}_{14} = \frac{h}{2\pi}\begin{Bmatrix} -1 & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & 1 & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & -1 & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & 1 \end{Bmatrix}, \\
\mathfrak{S}_{24} = \frac{h}{2\pi}\begin{Bmatrix} \cdot & \cdot & \cdot & 1 \\ \cdot & \cdot & 1 & \cdot \\ \cdot & 1 & \cdot & \cdot \\ 1 & \cdot & \cdot & \cdot \end{Bmatrix}, \quad \mathfrak{S}_{34} = \frac{h}{2\pi}\begin{Bmatrix} \cdot & 1 & \cdot & \cdot \\ 1 & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & -1 \\ \cdot & \cdot & -1 & \cdot \end{Bmatrix}.
\end{array}\right| \tag{5'}$$

Unabhängig von der speziellen $\gamma$-Wahl ist nach (3), (4') und (5) allgemein

$$\begin{aligned}
\mathfrak{S}_{kl}^{\zeta\zeta'} - \tilde{\mathfrak{S}}_{kl}^{\zeta'\zeta} &= \frac{h}{2i\pi}[(\gamma_k\gamma_l)^{\zeta\zeta'} + (\widetilde{\gamma_k\gamma_l})^{\zeta'\zeta}] = \frac{h}{2i\pi}\sum\nolimits_\alpha [\gamma_k^{\zeta\alpha}\gamma_l^{\alpha\zeta'} + \gamma_k^{\alpha\zeta'}\gamma_l^{\zeta\alpha}] \\
&= \frac{h}{2i\pi}(\gamma_k\gamma_l + \gamma_l\gamma_k)^{\zeta\zeta'} = 0,
\end{aligned} \tag{6}$$

d. h. die $\mathfrak{S}_{kl}$ sind hermitisch; ferner ist allgemein nach (3) und (5)

$$(\mathfrak{S}_{kl})^2 = \left(\frac{h}{2i\pi}\right)^2 \cdot \gamma_k\gamma_l \cdot \gamma_k\gamma_l = -\left(\frac{h}{2i\pi}\right)^2 \gamma_k\gamma_k\gamma_l\gamma_l = \left(\frac{h}{2\pi}\right)^2 \cdot 1 \tag{6'}$$

und schließlich die Diagonalsumme

$$\sum_\zeta \mathfrak{S}_{kl}^{\zeta\zeta} = \frac{h}{2i\pi}\sum_\zeta\sum_{\zeta'} \gamma_k^{\zeta\zeta'}\gamma_l^{\zeta'\zeta} = \frac{h}{2i\pi}\cdot\frac{1}{2}\sum_\zeta\sum_{\zeta'}(\gamma_k^{\zeta\zeta'}\gamma_l^{\zeta'\zeta} - \gamma_l^{\zeta\zeta'}\gamma_k^{\zeta'\zeta}) = 0. \quad (6'')$$

Führt man die Beziehungen

$$\left.\begin{array}{l} \mathfrak{S}_{23} = \mathfrak{Q}_x, \ \ldots, \ \mathfrak{S}_{14} = i\mathfrak{P}_x, \\ \mathfrak{M}_{23} = \mathfrak{H}_x, \ \ldots, \ \mathfrak{M}_{14} = -i\mathfrak{E}_x \quad (\mathfrak{M} = \mathrm{Rot}\,\Phi) \end{array}\right\} \quad (7)$$

ein, so läßt sich nach **Dirac** die Wellengleichung (1) auf die Form

$$\left\{\sum_k \left(p_k + \frac{\varepsilon}{c}\Phi_k\right)^2 + \mu^2 c^2 + \frac{\varepsilon}{c}(\mathfrak{M}\mathfrak{S}), \quad \psi_\zeta\right\} = 0 \quad (8)$$

bringen mit den Operatoren

$$p_k = \frac{h}{2i\pi}\frac{\partial}{\partial x_k} \quad \text{und} \quad \mathfrak{M}\mathfrak{S} = \mathfrak{M}_{23}\mathfrak{S}_{23} + \cdots = (\mathfrak{H}\mathfrak{Q}) + (\mathfrak{E}\mathfrak{P}). \quad (9)$$

Bei **Diracs** Wahl der $\gamma$ ergab sich ein magnetisches Moment $\mathfrak{Q}$ mit reellem Operator $\mathfrak{Q}_x$, imaginärem $\mathfrak{Q}_y$ und reellem $\mathfrak{Q}_z$, ein elektrisches Moment $\mathfrak{P}$ mit imaginärem $\mathfrak{P}_x$, reellem $\mathfrak{P}_y$, imaginärem $\mathfrak{P}_z$. Dagegen sind hier $\mathfrak{Q}_x\mathfrak{Q}_y\mathfrak{Q}_z$ reell, $\mathfrak{P}_x\mathfrak{P}_y\mathfrak{P}_z$ imaginär; hier wie bei **Dirac** wird nach (6′)

$$\mathfrak{Q}_x^2 = \mathfrak{Q}_y^2 = \mathfrak{Q}_z^2 = \left(\frac{h}{2\pi}\right)^2\cdot 1 = -\mathfrak{P}_x^2 = -\mathfrak{P}_y^2 = -\mathfrak{P}_z^2, \quad (10)$$

so daß sich an **Diracs** physikalischen Folgerungen nichts ändert. — Zu den allgemeinen Gleichungen (3), (6), (6′), (10) führen alle die Matrizen $\gamma'$, welche aus dem $\gamma$ durch eine vierdimensionale „Drehung"

$$\gamma_k' = \sum_j \alpha_{kj}\gamma_j \quad \left(\sum_j \alpha_{kj}\alpha_{lj} = \delta_{kl} = \sum_j \alpha_{jk}\alpha_{jl}\right) \quad (11)$$

entstehen (diese Transformation soll nur auf die $\gamma$, nicht auf die Koordinaten $x_1$ bis $x_4$ ausgeübt werden). Die dabei resultierenden Matrizen $\mathfrak{S}'$ sind im allgemeinen verschieden von den $\mathfrak{S}$. Die besonderen $\mathfrak{S}$ haben also, im Gegensatz zu den $\mathfrak{S}^2$, keine physikalisch invariante Bedeutung, ebensowenig wie die besonderen $\gamma$.

Eine **Minkowskische** Drehung des Koordinatensystems allein bei festgehaltenen Koppelungsoperatoren $\gamma$ führt zu Wellengleichungen in den neuen Koordinaten $x_k'$ von der Form

$$\left\{i\sum_j \gamma_j \sum_k\left(\alpha_{kj}p_k' + \frac{\varepsilon}{c}\alpha_{kj}\Phi_k'\right) + \mu c, \ \psi_\zeta\right\}$$
$$= \left\{i\sum_k \gamma_k'\left(p_k' + \frac{\varepsilon}{c}\Phi_k'\right) + \mu c, \ \psi_\zeta\right\} = 0,$$

mit Operatoren $\gamma'$, welche aus dem $\gamma$ durch die Drehungsformation (11) entstehen. Eine Transformation der $\gamma$ allein, bei festgehaltenem Koordinatensystem, welche zu den Gleichungen

$$\left\{i\sum_k \gamma_k'\left(p_k + \frac{\varepsilon}{c}\Phi_k\right) + \mu c, \ \psi_\zeta\right\} = 0$$

führt, ist somit äquivalent einer inversen Transformation der Koordinaten allein. Wenn also nach bekannten Sätzen bei einer kanonischen Transformation der Koordinaten die Matrixelemente eines Operators invariant sind, so sind sie auch invariant beim Übergang zu neuen $\gamma'$ bei unveränderten Koordinaten. Dies wird im folgenden benutzt.

§ 2. Es ist jetzt zu zeigen, daß die Überlagerung der Wellenfunktionen $\psi_1$ bis $\psi_4$ eine entsprechende Hydrodynamik gibt, wie sie von Gordon und später von O. Klein* für die $\psi$-Funktion des relativistischen Punktelektrons eingeführt wurde. Bildet man nämlich aus den Wellengleichungen $\{H, \psi\} = 0$ und $\{\tilde{H}\tilde{\psi}\} = 0$ durch Multiplikation mit dem konjugierten $\psi$ und Subtraktion die Gleichung

$$\sum_\zeta (\tilde{\psi}_\zeta H \psi_\zeta - \psi_\zeta \tilde{H} \tilde{\psi}_\zeta) = 0,$$

so reduziert sich diese auf die Form

$$0 = \sum_\zeta \operatorname{Div} \left[\frac{h}{2i\pi}(\tilde{\psi}_\zeta \operatorname{Grad} \psi_\zeta - \psi_\zeta \operatorname{Grad} \tilde{\psi}_\zeta) + \frac{2\varepsilon}{c} \Phi \psi_\zeta \tilde{\psi}_\zeta\right] + \frac{2i\pi}{h} \frac{\varepsilon}{c} (\tilde{\psi} \mathfrak{M} \mathfrak{G} \psi - \psi \mathfrak{M} \tilde{\mathfrak{G}} \tilde{\psi}), \tag{11a}$$

in der das Glied mit der Viererdivergenz von Gordon als Div des Viererströmungsvektors $\mathfrak{J}$ gedeutet war. Diese Strömungsdeutung ist auch hier aufrechtzuerhalten, weil das letzte Glied in (11a) verschwindet; es ist nämlich

$$\begin{aligned}\sum_\zeta \mathfrak{M} (\tilde{\psi}_\zeta \mathfrak{G} \psi_\zeta - \psi_\zeta \tilde{\mathfrak{G}} \tilde{\psi}_\zeta) &= \sum_{kl} \mathfrak{M}_{kl} \sum_\zeta (\tilde{\psi}_\zeta \mathfrak{G}_{kl} \psi_\zeta - \psi_\zeta \tilde{\mathfrak{G}}_{kl} \tilde{\psi}_\zeta) \\ &= \sum_{kl} \mathfrak{M}_{kl} \sum_\zeta \sum_{\zeta'} (\tilde{\psi}_\zeta \mathfrak{G}_{kl}^{\zeta\zeta'} \psi_{\zeta'} - \psi_\zeta \tilde{\mathfrak{G}}_{kl}^{\zeta\zeta'} \tilde{\psi}_{\zeta'}) \\ &= \sum_{kl} \mathfrak{M}_{kl} \sum_\zeta \sum_{\zeta'} \tilde{\psi}_\zeta \psi_{\zeta'} (\mathfrak{G}_{kl}^{\zeta\zeta'} - \tilde{\mathfrak{G}}_{kl}^{\zeta'\zeta}) = 0,\end{aligned}$$

unter Benutzung von (6). (11) hat also die Form der Kontinuitätsgleichung

$$\operatorname{Div} \mathfrak{J} = 0 \quad \text{mit} \quad \mathfrak{J} = \sum_\zeta \left[\frac{h}{2i\pi}(\tilde{\psi}_\zeta \operatorname{Grad} \psi_\zeta - \psi_\zeta \operatorname{Grad} \tilde{\psi}_\zeta) + \frac{2\varepsilon}{c} \Phi \psi_\zeta \tilde{\psi}_\zeta\right]. \tag{12}$$

Der entsprechende Additionsprozeß $\tilde{\psi} H \psi + \psi \tilde{H} \psi = 0$ führt bekanntlich zur Energiedichte. Zu den auch beim Punktelektron vorhandenen Energiegliedern kommt hier ein Glied proportional zu

$$\begin{aligned}\sum_\zeta \mathfrak{M} (\tilde{\psi}_\zeta \mathfrak{G} \psi_\zeta + \psi_\zeta \tilde{\mathfrak{G}} \tilde{\psi}_\zeta) &= \sum_{kl} \mathfrak{M}_{kl} \sum_\zeta \sum_{\zeta'} \tilde{\psi}_\zeta \psi_{\zeta'} (\mathfrak{G}_{kl}^{\zeta\zeta'} + \tilde{\mathfrak{G}}_{kl}^{\zeta'\zeta}) \\ &= 2 \sum_{kl} \mathfrak{M}_{kl} \sum_\zeta \sum_{\zeta'} \tilde{\psi}_\zeta \psi_{\zeta'} \mathfrak{G}_{kl}^{\zeta\zeta'}\end{aligned} \tag{13}$$

hinzu, welches als Koppelungsenergiedichte der vier an der Strömung beteiligten $\psi$-Komponenten zu deuten ist. Der Faktor jedes einzelnen $\mathfrak{M}_{kl}$ in (13) ist reell, wie aus (6) folgt. Die Koppelungsenergiedichte besteht also aus einem reellen magnetischen Anteil und einem imaginären (wegen $\mathfrak{M}_{14} = -i\mathfrak{E}_x$ usw.) elektrischen Anteil.

* W. Gordon, ZS. f. Phys. **40**, 117, 1926; O. Klein, ebenda **41**, 407, 1927.

Daß diese Dichte der Koppelungsenergie keine unmittelbare physikalische Bedeutung hat, sieht man schon aus deren Auftreten eines imaginären Energieanteils, ferner daraus, daß ihre Größe von den einzelnen $\mathfrak{G}_{kl}^{\zeta\zeta'}$ abhängt, deren Werte ja mit der willkürlichen Wahl der zugrunde liegenden $\gamma$-Matrizen variieren. Es darf eben, wie in jeder Feldtheorie, nur das Integral der Energiedichte über den ganzen Raum als physikalische Größe angesehen werden. Das Raumintegral von (13) ist nun

$$\left.\begin{aligned} \text{Koppelungsenergie} &= 2\sum_{kl}\sum_{\zeta}\sum_{\zeta'}\mathfrak{M}_{kl}^{\zeta\zeta'}\,.\,\mathfrak{G}_{kl}^{\zeta\zeta'} \\ \text{mit } \mathfrak{M}_{kl}^{\zeta\zeta'} &= \int \tilde{\psi}_{\zeta}\,\psi_{\zeta'}\,\mathfrak{M}_{kl}\,dv. \end{aligned}\right\} \qquad (14)$$

In dem besonderen Falle räumlich konstanten Feldes $\mathfrak{M}$ verschwinden die Matrixelemente $\mathfrak{M}_{kl}^{\zeta\zeta'}$ für $\zeta \neq \zeta'$, und es ist in diesem Falle speziell die Koppelungsenergie $= 2\sum_{kl}\mathfrak{M}_{kl}\,.\,\sum_{\zeta}\mathfrak{G}_{kl}^{\zeta\zeta} = 0$ wegen (6''). Allgemein läßt sich (14) auf die Form

$$\text{Koppelungsenergie} = -\frac{2c}{\varepsilon}\left\{\sum_{\zeta}\sum_{k}\left[\left(p_k + \frac{\varepsilon}{c}\,\Phi_k\right)^2\right]^{\zeta\zeta} + 4\,\mu^2 c^2\right\} \qquad (14')$$

bringen, wie man erkennt, wenn man (8) mit $\tilde{\psi}_{\zeta}$ multipliziert, über den ganzen Raum integriert und über $\zeta$ von 1 bis 4 summiert. (14') enthält gar nicht mehr wie (14) die einzelnen $\mathfrak{G}_{kl}^{\zeta\zeta'}$, sondern nur die Diagonalsumme der Matrix des Operators $\left(p_k + \frac{\varepsilon}{c}\,\Phi_k\right)^2$. Da letztere sich bei den kanonischen Lorentztransformationen nicht ändert, bleibt sie auch beim Übergang zu anderer $\gamma$-Wahl unverändert, die ja jener Koordinatentransformation äquivalent ist.

§ 3. Für viele Zwecke ist der Ansatz

$$\psi_{\zeta} = \alpha_{\zeta}\cdot e^{2i\pi W_{\zeta}/h} \quad (\zeta = 1, 2, 3, 4) \qquad (15)$$

nützlich. In die Wellengleichung (8) eingesetzt führt er zu

$$\left.\begin{aligned} &\left(\frac{h}{2i\pi}\right)^2 \alpha_{\zeta}\,\Box\,\alpha_{\zeta} + \alpha_{\zeta}^2\left(\operatorname{Grad} W_{\zeta} + \frac{\varepsilon}{c}\,\Phi\right)^2 + \alpha_{\zeta}^2\,\mu^2 c^2 \\ &\quad + \frac{h}{4i\pi}\operatorname{Div}\left[2\,\alpha_{\zeta}^2\left(\operatorname{Grad} W_{\zeta} + \frac{\varepsilon}{c}\,\Phi\right)\right] \\ &\quad + \frac{\varepsilon}{c}\sum_{kl}\mathfrak{M}_{kl}\sum_{\zeta'}\mathfrak{G}_{kl}^{\zeta\zeta'}\,\alpha_{\zeta}\,\alpha_{\zeta'}\,e^{2i\pi(W_{\zeta} - W_{\zeta'})/h} = 0. \end{aligned}\right| \qquad (15')$$

Summiert man über $\zeta$, so fällt das Div-Glied fort, da nach (12)

$$0 = \operatorname{Div}\mathfrak{J} = \operatorname{Div}\left[\frac{h}{2i\pi}\left(\tilde{\psi}\operatorname{Grad}\psi - \psi\operatorname{Grad}\tilde{\psi}\right) + \frac{2\varepsilon}{c}\,\Phi\,\psi\,\tilde{\psi}\right]$$

$$= \operatorname{Div}\left[2\,\alpha^2\left(\operatorname{Grad} W + \frac{\varepsilon}{c}\,\Phi\right)\right] = 0 \qquad (16)$$

und es bleibt neben (16) als zweite Gleichung für $\alpha$ und $W$

$$\left(\frac{h}{2i\pi}\right)^2 \sum_\zeta \alpha_\zeta \cdot \Box \alpha_\zeta + \sum_\zeta \alpha_\zeta^2 \left(\operatorname{Grad} W_\zeta + \frac{\varepsilon}{c}\Phi\right)^2 + \sum_\zeta \alpha_\zeta^2 \mu^2 c^2$$
$$+ \frac{\varepsilon}{c} \sum_{kl} \mathfrak{M}_{kl} \sum_{\zeta'} \sum_\zeta \mathfrak{S}_{kl}^{\zeta\zeta'} \alpha_\zeta \alpha_{\zeta'} e^{2i\pi(W_\zeta - W_{\zeta'})/h} = 0, \qquad (16')$$

wobei im letzten Glied jedes $\mathfrak{M}_{kl}$ einen reellen Faktor hat. Ein entsprechender Ausdruck, aber ohne das letzte Koppelungsglied, war der Ausgangspunkt von F. Londons Verbindung zwischen Weylscher Elektrodynamik und Wellenmechanik. Wollte man dies auf das Kreiselelektron übertragen, so würde man zu äußerst künstlichen Ausdrücken kommen.

Man kann weiter fragen, wie das klassisch-mechanische Analogon zum wellenmechanischen Kreiselelektron aussieht. Hierzu hat man statt (15) den Broglieschen Ansatz $\psi_\zeta = e^{2i\pi W_\zeta/h}$ zu benutzen und gelangt so aus (15′) zu vier Hamilton-Jacobischen Differentialgleichungen

$$\left(\operatorname{Grad} W_\zeta + \frac{\varepsilon}{c}\Phi\right)^2 + \mu^2 c^2 + \frac{h}{2i\pi} \operatorname{Div}\left(\operatorname{Grad} W_\zeta + \frac{\varepsilon}{c}\Phi\right)$$
$$+ \frac{\varepsilon}{c} \sum_{kl} \mathfrak{M}_{kl} \sum_{\zeta'} \mathfrak{S}_{kl}^{\zeta\zeta'} e^{2i\pi(W_\zeta - W_{\zeta'})/h} = 0$$

für die vier Wirkungsfunktionen $W_\zeta$ im Raum und Zeit. Durch Summierung über $\zeta$ läßt sich wieder das Divergenzglied zum Verschwinden bringen.

Eine andere Möglichkeit, ein klassisches Analogon zum wellenmechanischen Kreiselelektron zu erhalten, besteht darin, in die ursprünglichen vier linearen Diracschen Gleichungen (1) mit dem Ansatz $\psi_\zeta = e^{2i\pi W_\zeta/h}$ einzugehen. Man erhält so

$$\sum_k \sum_{\zeta'} \gamma_k^{\zeta\zeta'} \left(\frac{\partial W_{\zeta'}}{\partial x_k} + \frac{\varepsilon}{c}\Phi_k\right) e^{2i\pi W_{\zeta'}/h} + \mu c\, e^{2i\pi W_\zeta/h} = 0 \quad (\zeta = 1, 2, 3, 4).$$

Diese vier homogenen Gleichungen in den vier Unbekannten $e^{2i\pi W_\zeta/h}$ haben nur dann eine Lösung, wenn die Determinante $\Delta$ der Koeffizienten der Unbekannten verschwindet. $\Delta$ ist aber eine Funktion der $\partial W_\zeta/\partial x_k$, die man als „Impulse“ $p_k^\zeta$ zu deuten hat. $\Delta = 0$ vertritt die Impulsenergiegleichung, welche den Zusammenhang zwischen den räumlichen Impulskomponenten und den Energien $\frac{i}{c}\, p_4^\zeta$ des klassischen Analogons bestimmt, als Gegenstück zur Punktelektronengleichung $\sum\left(p_k + \frac{\varepsilon}{c}\Phi_k\right)^2 + \mu^2 c^2 = 0$.

# Zur Theorie der Adsorption.

Von **Th. Sexl** in Wien.

(Eingegangen am 28. März 1928.)

Auf Grund statistischer Betrachtungen, die denen O. Sterns zur Gewinnung der Dampfdruckformel analog sind, wird die Adsorptionsformel für Gase an festen Körpern aufgestellt und dem Bau nach mit der Langmuirschen Formel in Übereinstimmung gefunden. Die in die Langmuirsche Formel eingehenden phänomenologischen Konstanten erhalten eine molekularkinetische Deutung.

Sieht man die Ableitung der Dampfdruckformel auf Grund der statistischen Mechanik nach der Methode von O. Stern* durch, so bemerkt man, daß man nach der gleichen Methode auch die Adsorption von Gasen an einem festen Adsorbens behandeln kann. Im folgenden soll nun gezeigt werden, daß man auf diesem Wege zu einer Adsorptionsformel vom Langmuirschen Bau gelangt.

Wir beschränken uns auf relativ hohe Temperaturen. Zur Ableitung der Adsorptionsformel betrachten wir ein Mol des Gases, d. h. $N$ Moleküle. Es seien $N_a$ Moleküle an der Oberfläche des festen Körpers adsorbiert und $N_g$ Moleküle im gasförmigen Zustand vorhanden, den wir als ideal annehmen. Im adsorbierten Zustand seien die Moleküle an feste Ruhelagen gebunden und sollen unter dem Einfluß einer quasielastischen Kraft Schwingungen von der Frequenz $\nu$ um die Ruhelage vollführen. Dabei ist es nicht von Belang, ob nach Langmuir als adsorbierende Kräfte die Nebenvalenzen von Ionen oder Molekülen, welche von den Kristallgitterpunkten der Oberfläche ausgehen, anzusehen sind, oder nach Eucken die adsorbierenden Kräfte einen mehr physikalischen Charakter besitzen. Wir nehmen an, daß die Anzahl $Z$ der Adsorptionszentren gerade die Oberfläche des festen Körpers erfüllt, wobei jedoch die Anzahl dieser Adsorptionszentren nach Langmuir wesentlich geringer sein wird, als die Anzahl der die Kristalloberfläche bildenden Moleküle. Wesentlich für das Folgende ist, daß jedes Adsorptionszentrum ein und nur ein Gasmolekül zu binden vermag. Unser im thermodynamischen Gleichgewicht befindliches System von $N$ Molekülen fassen wir als kanonische Gesamtheit seiner Moleküle auf.

* Vgl. die Darstellung bei Cl. Schaefer, Theoretische Physik II, S. 542 ff. Berlin 1921.



Zunächst berechnen wir die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein Molekül sich irgendwo im Volumen $V_g$ befindet. Dabei ist vorausgesetzt, daß das ganze System das Volumen $V$ hat, von dem auf den adsorbierten Teil das Volumen $V_a$, auf den gasförmigen Teil das Volumen $V_g$ entfällt. Um nun ein Molekül aus dem adsorbierten Zustand in den gasförmigen zu bringen, muß die Arbeit $\chi$ aufgewandt werden. Es wird also jedes Molekül im gasförmigen Zustand die potentielle Energie $\chi$ besitzen. Dann ist die Wahrscheinlichkeit, daß ein Molekül sich irgendwo im Volumen $V_g$ befindet, bekanntlich gleich

$$W_g = \text{const}\ V_g e^{-\chi/kT}. \tag{1}$$

Um die Wahrscheinlichkeit zu berechnen, daß ein Molekül an einem festen Platze an der Oberfläche des Adsorbens gebunden sei, teilen wir das Volumen $V_a$ derart in Zellen ein, daß in jeder Zelle gerade ein Adsorptionszentrum liegt. Dann wird die Wahrscheinlichkeit, daß ein bestimmtes Molekül im Innern einer bestimmten Zelle im Volumenelement $\varDelta\tau$ liegt, auf Grund obiger Annahmen zu

$$\varDelta W_a = \text{const}\, e^{-\frac{2\pi^2 m \nu^2 r^2}{kT}} \varDelta\tau.$$

Führen wir Polarkoordinaten $(r, \vartheta, \varphi)$ um die Ruhelage als Zentrum ein und führen wir die Integration in bezug auf $\vartheta$ und $\varphi$ aus, so kommt

$$\varDelta W_a' = \text{const}\, e^{-\frac{2\pi^2 m \nu^2 r^2}{kT}} . 4\pi r^2 dr,$$

was die Wahrscheinlichkeit angibt, daß ein Molekül im Innern einer Kugelschale mit den Radien $r$ bzw. $r + dr$ liegt. Zur Berechnung der Wahrscheinlichkeit, daß ein Molekül sich irgendwo in der seine Ruhelage umgebenden Zelle befindet, können wir nun die Integrationsgrenzen in bezug auf $r$ bis $\infty$ ausdehnen, da die Exponentialfunktion äußerst rasch mit $r$ zu Null abfällt. So erhält man schließlich

$$W_a'' = \text{const}\left(\frac{kT}{\nu}\right)^3 \frac{1}{(2\pi m kT)^{3/2}}.$$

Wenn nun im ganzen $Z$ Adsorptionszentren an der Oberfläche des festen Körpers für die Adsorption eines Gasmoleküls zur Verfügung stehen und $N_a$ davon bereits besetzt sind, so wird die Wahrscheinlichkeit, daß ein Molekül irgendwo adsorbiert wird, zu

$$W_a = \text{const}\,(Z - N_a)\left(\frac{kT}{\nu}\right)^3 \frac{1}{(2\pi m kT)^{3/2}}. \tag{2}$$

Multiplizieren wir (1) und (2) mit der Gesamtzahl $N$ der Moleküle im Mol, so erhalten wir

$$N_g = \text{const}\, N\, V_g\, e^{-\chi / k T}$$

als die Anzahl $N_g$ der Moleküle im gasförmigen Zustand und

$$N_a = \text{const}\, N\,(Z - N_a) \left(\frac{k T}{\nu}\right)^3 \frac{1}{(2 \pi m k T)^{3/2}}$$

als die Anzahl $N_a$ der Moleküle im adsorbierten Zustand. Die Division beider Ausdrücke ergibt

$$\frac{N_a}{N_g (Z - N_a)} = \left(\frac{k T}{\nu}\right)^3 \frac{1}{(2 \pi m k T)^{3/2}} \frac{e^{\chi / k T}}{V_g}.$$

Somit erhalten wir, da $p = \frac{N_g}{V_g} k T$ den Gasdruck bedeutet, für $N_a$ die Adsorptionsgleichung:

$$N_a = \frac{Z p \left(\frac{1}{2 \pi m k T}\right)^{3/2} \frac{(k T)^3}{\nu^3} e^{\chi / k T}}{1 + p \left(\frac{1}{2 \pi m k T}\right)^{3/2} \frac{(k T)^3}{\nu^3} e^{\chi / k T}}, \tag{3}$$

die mit der Langmuirschen Gleichung

$$N_a = \frac{Z c p}{1 + c p}$$

sich in vollständiger Übereinstimmung befindet. Bekanntlich hat Langmuir durch Gleichung (3) seine Adsorptionsversuche mit kristallinischen Flächen weit besser wiedergeben können, als durch eine empirische Freundlichsche Adsorptionsisotherme $N_a = c_1 p^{1/n}$. (3) liefert sowohl für hohe Drucke als auch für tiefe Temperaturen eine vollständige Besetzung der zur Verfügung stehenden Adsorptionszentren.

Langmuir hat nun seine Gleichung durch folgende einfache gastheoretische Betrachtung abgeleitet. Im Gleichgewichtszustand muß die Zahl der pro Zeit- und Flächeneinheit auftreffenden Gasmoleküle gleich der Zahl der weggehenden sein. Die Zahl der auftreffenden Gasmoleküle sei $Z_a$. Diese treffen nun zum Teil auf die freie Oberfläche und werden dort adsorbiert und zum Teil auf schon besetzte Stellen der Oberfläche und werden dort reflektiert. Im Gleichgewichtszustand seien nun $N_a$ Moleküle adsorbiert und der Flächenbedarf eines Moleküls sei $\alpha$. Dann ist die Zahl der reflektierten Moleküle gleich $N_a \alpha \,.\, Z_a$. Andererseits werden pro Zeit- und Flächeneinheit $Z_v N_a$ Moleküle aus der Adsorptionsschicht

verdampfen. Im Gleichgewichtszustand muß nun die Zahl der auftreffenden Moleküle gleich der Zahl der reflektierten plus der Zahl der verdampfenden sein:

$$Z_a = Z_a \, . \, N_a \, \alpha + Z_v \, . \, N_a$$

oder

$$N_a = \frac{Z_a / Z_v}{1 + Z_a / Z_v \, . \, \alpha} \, .$$

Für $Z_a$ setzt Langmuir den bekannten gastheoretischen Wert $\frac{p}{\sqrt{2 \pi m k T}}$ ein, während $\alpha$ und $Z_v$ unbestimmt bleiben. Unsere Formel (3) liefert nun, wenn wir jetzt $N_a$ und $Z$ auf die Flächeneinheit beziehen, auch diese unbestimmt bleibenden Werte, und zwar ergibt sich $Z_v = \nu \, . \, e^{-\chi / k T}$ und $\alpha = \frac{k T}{2 \pi m \nu^2}$. Während der Ausdruck für $Z_v$ unmittelbar plausibel ist und auch plausible Verweilzeiten (reziproke Verdampfungsgeschwindigkeiten) liefern dürfte, ergibt die Formel für den Flächenbedarf eines Moleküls, wenn wir $\nu$ mit $10^{13}$ ansetzen, zu kleine Werte für gewöhnliche Temperaturen, da sie auf Werte von der Größenordnung $10^{-18}$ führt. Es dürfte somit die Behandlung der Wärmebewegung der Moleküle in der adsorbierten Schicht etwas zu schematisch sein und eine genauere Betrachtung am Platze sein. Geht man z. B. in der Weise vor, daß man an Stelle der oben betrachteten räumlichen Schwingungen nur Schwingungen normal zur Oberfläche des festen Körpers als wesentlich betrachtet, so erhält man

$$N_a = \frac{Z p \left( \frac{1}{2 \pi m k T} \right)^{1/2} \frac{\alpha}{\nu} \, e^{\chi / k T}}{1 + p \left( \frac{1}{2 \pi m k T} \right)^{1/2} \frac{\alpha}{\nu} \, e^{\chi / k T}} \, . \tag{3a}$$

Es bleibt also der Bau der Formel (3) und auch natürlich die Werte für $Z_a$ und $Z_v$ erhalten und es tritt nur für $\frac{k T}{2 \pi m \nu^2}$ der jetzt unbestimmt bleibende Flächenbedarf $\alpha$ eines Moleküls auf.

---

# Bemerkung zur Quantelung des harmonischen Oszillators im Magnetfelde.

Von **Th. Sexl** in Wien.

(Eingegangen am 28. März 1928.)

Während die exakten Werte der Energieniveaus des isotropen ebenen harmonischen Oszillators in einem zu seiner Ebene senkrechten homogenen Magnetfelde nach Fock durch $E = \pm n h \nu_1 + (2k + n + 1) h \sqrt{\nu_0^2 + \nu_1^2}$ gegeben sind ($\nu_0$ = Eigenfrequenz des ungestörten Oszillators, $\nu_1$ = Larmorfrequenz), ergibt die Schrödingersche Störungstheorie hierfür in erster Näherung

$$E = + n h \nu_1 + (2k + n + 1) h \left(\nu_0 + \frac{\nu_1^2}{2\nu_0}\right).$$

Kürzlich hat V. Fock* gezeigt, daß die Wellengleichung des isotropen ebenen harmonischen Oszillators in einem zu seiner Ebene senkrechten homogenen Magnetfelde von der Stärke $H$ exakt integrierbar ist, und hat die exakten Energieniveaus des Problems angegeben. Es scheint nun von Interesse, dasselbe Problem auch nach der Schrödingerschen Störungstheorie durchzurechnen und den Grad der Annäherung an die exakte Lösung zu verfolgen. Es würde ja dies der Weg sein, den man einzuschlagen hätte, wenn man nicht bemerkt, daß das Problem streng integrierbar ist. Dies soll im folgenden geschehen.

Die Hamiltonsche Funktion des betrachteten Problems lautet bekanntlich:

$$H = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2) + \frac{eH}{2mc}(x p_y - y p_x) + \frac{e^2 H^2}{8 m c^2}(x^2 + y^2) + 2\pi^2 m \nu_0^2 (x^2 + y^2).$$

Hierzu gehört die Schrödingersche Amplitudengleichung:

$$\Delta \psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2}[E - 2\pi^2 m \nu_0^2 (x^2 + y^2)]\psi + \frac{2\pi e i H}{hc}\left(x \frac{\partial \psi}{\partial y} - y \frac{\partial \psi}{\partial x}\right) - \frac{\pi^2 e^2 H^2}{h^2 c^2}(x^2 + y^2)\psi = 0.$$

Transformieren wir auf Zylinderkoordinaten $z$, $r$, $\varphi$, so kommt

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial \psi}{\partial r} + \frac{1}{r^2}\frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E - 2\pi^2 m \nu_0^2 r^2)\psi + \frac{2\pi e i H}{hc}\frac{\partial \psi}{\partial \varphi} - \frac{\pi^2 e^2 H^2}{h^2 c^2} r^2 \psi = 0.$$

* V. Fock, ZS. f. Phys. **47**, 446, 1928.

Führen wir noch für $r$ durch $\eta = r \sqrt[4]{\frac{16\pi^4 m^2 \nu_0^2}{h^2}}$ die neue unabhängige Variable $\eta$ ein, so wird unsere Gleichung

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial \eta^2} + \frac{1}{\eta}\frac{\partial \psi}{\partial \eta} + \frac{1}{\eta^2}\frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} + \left(\frac{2E}{h\nu_0} - \eta^2\right)\psi + \frac{eHi}{2\pi mc\nu_0}\frac{\partial \psi}{\partial \varphi} - \frac{e^2 H^2}{4.4\pi^2 m^2 c^2 \nu_0^2}\eta^2\psi = 0.$$

Schreiben wir abkürzend für $\frac{eHi}{2\pi mc\nu_0} = C$ und für $-\frac{e^2 H^2}{4.4\pi^2 m^2 c^2 \nu_0^2} = \frac{C^2}{4} = D$ und führen wir schließlich noch für $\eta^2 = \varrho$ ein, so erhalten wir endlich als Ausgangspunkt für die Störungsrechnung nach Multiplikation mit $\varrho^2$ die selbstadjungierte Gleichung

$$\frac{\partial}{\partial \varphi}\left(\varrho \frac{\partial \psi}{\partial \varphi}\right) + \frac{1}{4\varrho}\frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} + \left(-\frac{1}{4}\varrho + l\right)\psi - \lambda\left(r_1 \frac{\partial \psi}{\partial \varphi} + r_2 \psi\right) = 0.$$

worin $\lambda$ ein aus formalen Gründen der Störungstheorie eingeführter Parameter ist, der in unserem Falle den Wert $-1$ hat und später wieder durch diesen Wert ersetzt werden soll. Für $C/4$ wurde $r_1$ und für $D/4\ \varrho$ wurde $r_2$ geschrieben.

Die Eigenwerte der ungestörten Gleichung ($r_1 = r_2 = 0$) sind nun $\frac{E}{2h\nu_0} = l = {}^1/_2, {}^2/_2, {}^3/_2, \ldots$ und die zugehörigen normierten Eigenfunktionen lauten:

$$\psi_{l,n} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sqrt{\frac{\left(l - \frac{n+1}{2}\right)!}{\left[\left(l + \frac{n-1}{2}\right)!\right]^3}}\, e^{\pm in\varphi} \varrho^{\frac{n}{2}} e^{-\frac{\varrho}{2}} L^n_{\frac{n-1}{2}+l}(\varrho).$$

Wir fassen nun das Glied mit $\lambda$ als Störungsglied auf und untersuchen die Aufspaltung des $2l$-fachen ungestörten Eigenwertes $l$ unter der Einwirkung des Störungsgliedes. Dazu haben wir nach Schrödinger* mit dem Ansatz

$$E_i = l + \lambda \varepsilon_i; \quad \Psi_i = \sum_{n=1}^{2l} x_{in} \psi_{e,n} + \lambda \varphi_i \quad (i = 1, 2, \ldots, 2l),$$

worin $x_{nm}$ diejenige orthogonale Konstantenmatrix ist, die die richtige Bestimmung der ungestörten Eigenfunktionen erzielt, in die Differentialgleichung einzugehen. Dann erhalten wir bei Vernachlässigung höherer Potenzen von $\lambda$ als der ersten, eine inhomogene Differentialgleichung zweiter Ordnung, die dann und nur dann eine Lösung besitzt, wenn ihre rechte Seite auf allen zu $l$ gehörigen Eigenfunktionen der ungestörten Differentialgleichung senkrecht steht. Diese Bedingung liefert wegen

* E. Schrödinger, Ann. d. Phys. (4) **80**, 451, 1926.

der Normierung der ungestörten Eigenfunktionen ein System von $2l$ linearen homogenen Gleichungen zur Bestimmung der $x_{nm}$, das dann und nur dann eine Lösung besitzt, wenn seine Determinante verschwindet. Verstehen wir unter

$$\varepsilon_{nm} = \int \left( r_1 \frac{\partial \psi_{e,n}}{\partial \varphi} \psi_{e,m} + r_2 \psi_{e,n} \psi_{e,m_1} \right) d r \, d \varphi,$$

so ergibt das eine algebraische Gleichung $2l$-ten Grades für $\varepsilon_i$:

$$\begin{vmatrix} \varepsilon_{11} - \varepsilon_i & \varepsilon_{12} \cdots\cdots & \vdots \\ \varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} - \varepsilon_i \cdots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \end{vmatrix} = 0.$$

Die Wurzeln dieser Gleichung liefern die gesuchten Eigenwertstörungen $\varepsilon_i$ noch vor der Berechnung der $\varphi_i$.

Die Berechnung der Konstantenmatrix der $\varepsilon_{nm}$ liefert nun, daß von Null verschiedene Glieder sich nur in der Hauptdiagonale vorfinden, während überall sonst Nullen stehen. Unsere Determinante zerfällt also in lauter Linearfaktoren und wir erhalten

$$\varepsilon_i = \varepsilon_{nn} = \pm i n \frac{C}{4} + \frac{D}{4} 2l.$$

Die gesuchten gestörten Energieniveaus lauten daher

$$\frac{E}{2 h \nu_0} = l + \lambda \varepsilon_{nn} = l \mp i n \frac{C}{4} - \frac{D}{4} 2l$$

oder

$$\boxed{E = \pm h \nu_1 . n + (2k + n + 1) h \left( \nu_0 + \frac{\nu_1^2}{2 \nu_0} \right)}$$

worin $\nu_1 = \frac{eH}{4 \pi m c}$ die Larmorfrequenz bedeutet.

Die strenge Lösung des Problems ergibt, wie Fock kürzlich zeigte,

$$E = \pm h \nu_1 n + (2k + n + 1) h \sqrt{\nu_0^2 + \nu_1^2},$$

so daß die mit Hilfe der Schrödingerschen Störungstheorie gewonnene erste Näherung einfach durch Reihenentwicklung der Wurzel unter alleiniger Beibehaltung des ersten Gliedes aus der strengen Lösung hervorgeht.

Erwähnt sei noch, daß man mit der strengen Lösung auch die Bewegung eines freien Elektrons im homogenen Magnetfelde hat, wenn man $\nu_0 = 0$ setzt. Die zugehörigen Eigenwerte sind

$$E = h \nu_1 (\pm n + 2k + n + 1).$$

# Notiz über die Unterscheidbarkeit von Rechts- und Linksformen mit Hilfe von Röntgenstrahlen.

Von **A. Hettich** in Greifswald.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 29. März 1928.)

Es wird erläutert, wie in der Kristallklasse $D_3$ (Quarzklasse) im Einklang mit dem Satze vom hinzukommenden Symmetriezentrum eine röntgenographische Unterscheidung parallel aufgestellter Rechts- und Linkskristalle möglich ist.

Nach einem zuerst von G. Friedel ausgesprochenen Postulat* scheint die Beugung von Röntgenstrahlen an einem Kristalle von einem Körper erhöhter Symmetrie auszugehen, nämlich als ob die wirkliche Symmetrie mit einem Inversionszentrum überlagert wäre. Bekanntlich sind aus diesem Grunde nur 11 statt 32 makroskopischer Symmetriearten röntgenographisch voneinander trennbar. Es ist klar, daß die Scheinsymmetrie von Rechts- und Linksformen einer enantiomorphen Klasse gemäß dem genannten Prinzip identisch sein muß.

Diese Identität ist allerdings keine absolute, insofern bei paralleler Aufstellung der Rechts- und Linksform bei bestimmten Klassen die absolute Lage der Röntgeninterferenzen nicht zusammenfällt. Es ist z. B. ohne weiteres ersichtlich, daß in den Klassen $C_3$, $C_4$, $C_6$ und $T$ bei paralleler Aufstellung nach geeigneten Richtungen von Rechts- und Linksformen Lauebilder erhalten werden, die sich durch einen rechten bzw linken Umlaufsinn unterscheiden. Am anschaulichsten ist der geometrische Sinn des Hinzutretens eines Symmetriezentrums zu verstehen, wenn man sagt: Jede polare Richtung wird unpolar, jede rein schraubenartige Asymmetrie einer Richtungsgeraden geht verloren; jedoch bleibt jeder Umlaufsinn um eine Richtungsgerade erkennbar. Man sieht, daß z. B. die schraubenhaften sogenannten trapezoedrischen Klassen $D_4$ und $D_6$ in die zugehörigen Holoedrien übergehen müssen.

Besonderer Art sind nun die Verhältnisse bei der trigonal-trapezoedrischen Klasse $D_3$, ein Fall, der bereits durch M. v. Laue teilweise behandelt worden ist**. Die trigonale Achse besitzt hier reine Schraubennatur und dementsprechend hat das Lauebild $\perp$ (0001) keinen Umlaufsinn; die röntgenographische Gesamterscheinung ist ditrigonal-skalenoedrisch ($D_{3d}$, Klasse des Kalkspats). Dennoch führt die genauere

* G. Friedel, C. R. **157**, 1533, 1913. Siehe ferner M. v. Laue, Ann. d. Phys. **50**, 433, 1916 und F. Rinne, Ber. d. math.-phys. Kl. d. k. sächs. Ges. d. Wiss. Leipzig **67**, 321 ff., 1915.

** L. c., S. 445/6; es wird dort gezeigt, daß um die Nebenachsen (Digonalen) rechte bzw. linke Umlaufsinne vorhanden sind.



Betrachtung zu dem Schlusse, daß in dieser Klasse eine röntgenographische Unterscheidung von Rechts- und Linksformen bei paralleler Aufstellung beider Enantiomorphen möglich ist. Wie z. B. die stereographische Projektion (Fig. 1a und b) zeigt, unterscheiden sich die röntgenographisch erhaltenen ditrigonal-skalenoedrischen Richtungscharaktere dadurch, daß gleichwertige Richtungen anderen Sextanten beider Halbkugeln zugehören. Experimentell würde dies am besten demonstriert werden durch Laueaufnahmen ⊥ (0001); diese Photogramme müßten gegenüber einer gedachten Mittellage um 30° nach rechts bzw. links als Ganzes abgedreht erscheinen.

Die geschilderte Eigenschaft der trigonal-trapezoedrischen Symmetrie ist praktisch verwertbar. Es fehlte bis heute eine einfache Methode, um

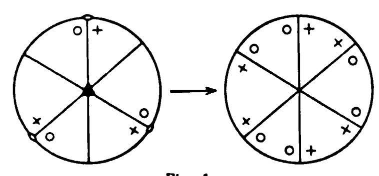


Fig. 1 a.
Der Übergang $D_3 \rightarrow D_{3d}$ bei der Rechtsform.

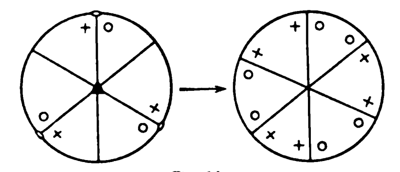


Fig. 1 b.
Der Übergang $D_3 \rightarrow D_{3d}$ bei der Linksform.

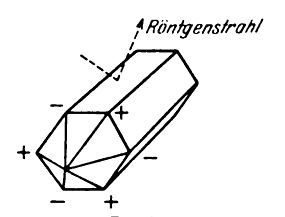



Fig. 2.
Schema der Versuchsanordnung zur Unterscheidung von Rechts- und Linksquarz.

unabhängig von den morphologischen Kriterien Quarzindividuen in Rechts- und Linksexemplare zu sortieren. Diese Aufgabe kann, wie folgt, gelöst werden: Man ermittelt durch piezoelektrische Versuche, am besten nach dem experimentell einfachen und zuverlässigen Verfahren von A. Meissner*, die positiven und negativen Prismenkanten, worauf bei bekannter Aufstellung derselben eine Röntgenaufnahme herzustellen ist. Hierzu muß nicht etwa der Kristall zerschnitten werden — um von einer Platte ein Lauephotogramm anzufertigen —, sondern es genügt vielmehr eine Reflexionsaufnahme (Fig. 2), z. B. nach der Schneidenmethode, an einer Prismenfläche vollständig, um die Rechts- bzw. Linksform zu charakterisieren.

Greifswald, Chemisches Institut der Universität.

* A. Meissner, Phys. ZS. 28, 621, 1927.

# Absorption linear polarisierter ultraroter Strahlung im Kalkspat ($2\mu - 16\mu$).

Von **Frank Matossi** in Gießen.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 21. März 1928.)

Die Absorption des Kalkspats wird zwischen 2 und 16 μ in linear polarisiertem Licht untersucht; optische Achse parallel elektrischem Vektor. Das Gebiet bei 7 μ wird genauer untersucht wegen seiner Bedeutung für die Kenntnis der Absorption des ordentlichen Strahles. Bei 11 μ wird auch das Reflexionsvermögen gemessen. Im Anhang werden Formeln zur Berechnung der Eigenfrequenz aus den optischen Konstanten im Absorptionsgebiet angegeben.

Cl. Schaefer, C. Bormuth und F. Matossi* haben das ultrarote Absorptionsspektrum von 6 Carbonaten zwischen 2 und 20 μ gemessen, F. J. G. Rawlins, A. M. Taylor und E. K. Rideal** das des Strontianits von 1 bis 4 μ, und zwar das Spektrum des ordentlichen Strahles. Zur Vervollständigung unserer Kenntnis über die Carbonate ergab sich die Aufgabe, auch die Absorption des außerordentlichen Strahles zu untersuchen. Die älteren Messungen von Merritt*** und von Nyswander**** an Kalkspat geben nur über das Gebiet bis 5 μ Aufschluß und sind auch nicht genau genug. Ihre Messungen stimmen in den allgemeinen Ergebnissen mit meinen überein. Ich habe auch nur Kalkspat untersucht, da sich andere Carbonate schwieriger in guten Stücken bearbeiten lassen.

1. Versuchsanordnung. Als Lichtquelle diente ein Nernstbrenner. Die von ihm ausgehende Strahlung wurde durch einen versilberten Hohlspiegel parallel gemacht, fiel auf einen Selenspiegelpolarisator † (elektrischer Vektor vertikal) und wurde durch einen zweiten Hohlspiegel auf den Eintrittsspalt eines Rubensschen Spiegelspektrometers konzentriert. Nach dem Durchlaufen des Spektrometers fiel die Strahlung wieder auf einen Hohlspiegel, der auf der Lötstelle eines Mikroradiometers ein Bild des Nernstbrenners erzeugte. Zwischen Polarisator und zweitem Hohlspiegel war ein Klappschirm aus Metall (bis 5 μ) bzw. Glas (von 5 μ an) angebracht. Ein Schieber gestattete, abwechselnd die freie Strahlung und die durch den

* Cl. Schaefer, C. Bormuth und F. Matossi, ZS. f. Phys. **39**, 648, 1926.

** F. J. G. Rawlins, A. M. Taylor und E. K. Rideal, ebenda, S. 660.

*** E. Merritt, Wied. Ann. **55**, 49, 1897.

**** E. R. Nyswander, Phys. Rev. **28**, 291, 1909.

† M. Schubert, Diss. Breslau 1916.



Kristall hindurchgehende zu messen. Alle Einfallswinkel waren so klein als möglich und alle Apparaturteile gut abgeblendet *.

Zur spektralen Zerlegung wurden benutzt ein Flußspatprisma bis 8 $\mu$ und ein Steinsalzprisma bis 16 $\mu$. Mit einem Sylvinprisma weiter zu messen, mißlang wegen der geringen Intensität der Strahlung.

Zur Untersuchung gelangten vier parallel zur optischen Achse geschnittene Kristalle verschiedener Dicke (von Dr. Steeg und Reuter, Bad Homburg v. d. H., hergestellt). Sie waren 0,09 mm, 0,34 mm, 0,9 mm

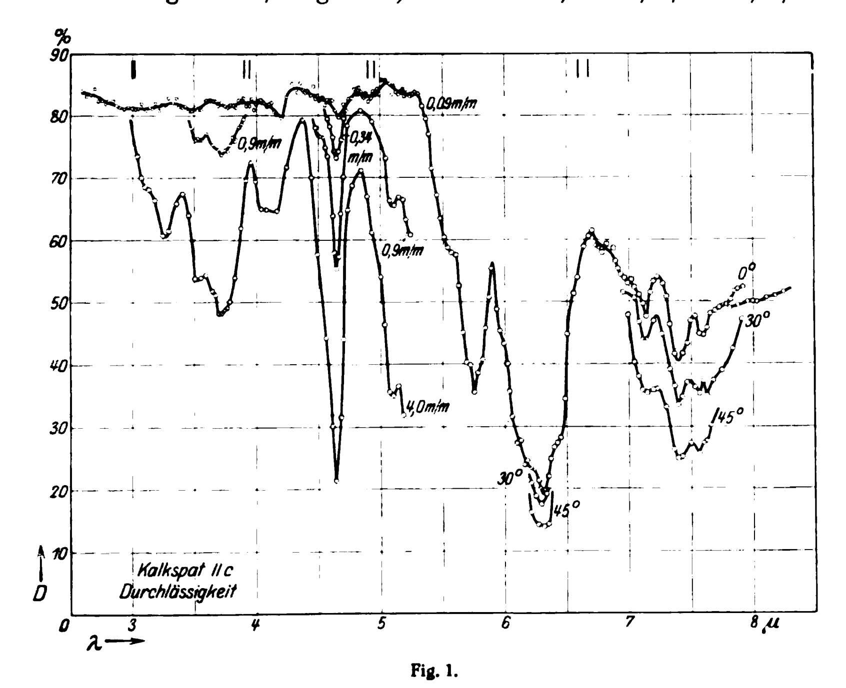



Fig. 1.

und 4 mm dick. Die drei ersten waren auf einen nutzbaren Durchmesser von 2,4 cm ausgeblendet; die dickste Platte (von Prof. Dr. Cl. Schaefer zur Verfügung gestellte Lummerplatte) hatte kleinere Abmessungen. Bei den meisten Messungen lag die optische Achse vertikal, also parallel dem elektrischen Vektor.

Falsche Strahlung machte sich erst ab 13 $\mu$ störend bemerkbar. Sie wurde mittels einer Flußspatplatte gemessen und in Rechnung gestellt.

* Wichtige Teile der Apparatur waren mir in freundlicher Weise von Herrn Geheimrat Prof. Dr. E. Grüneisen, Marburg, und Herrn Prof. Dr. Cl. Schaefer, Breslau, leihweise überlassen, wofür ich auch an dieser Stelle herzlich danke.

Die benutzten Spaltbreiten sind am oberen Rande der Figuren eingetragen.

2. Versuchsergebnisse. Die Fig. 1 und 2 zeigen das Ergebnis der Versuche. Aufgetragen ist die Durchlässigkeit als Ordinate, die Wellenlänge als Abszisse. Fig. 1 gibt die Messungen mit Flußspatprisma, Fig. 2 die mit Steinsalzprisma. Der Beginn der letzteren ist auch in Fig. 1 eingezeichnet. Jede Kurve gibt den Mittelwert aus zwei bis vier Einzelmessungen. Die Kurve für den dünnsten Schliff ist durchgezeichnet, die übrigen nur da, wo sie von der ersten abweichen. Von

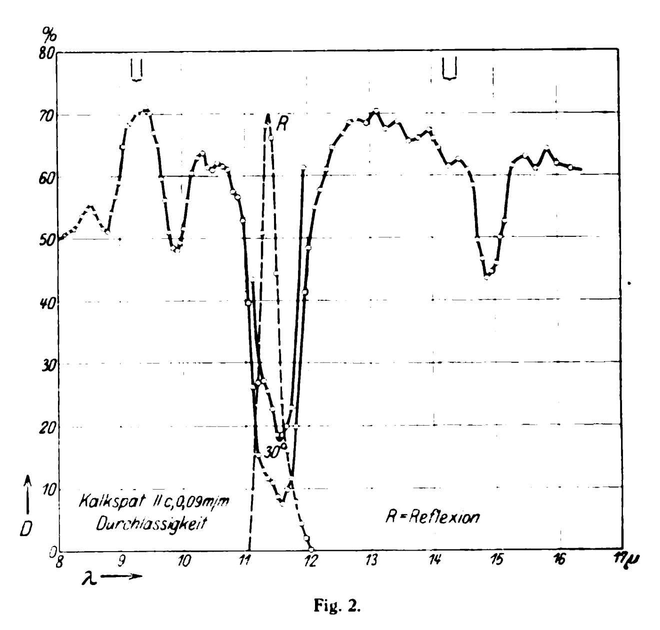



Fig. 2.

5,3 $\mu$ an ist nur mit dem dünnsten Kristall gemessen worden. In dem nichtgezeichneten Stück zwischen 2 und 2,5 $\mu$ war keine selektive Absorption vorhanden.

Zwischen 5,3 und 8 $\mu$, sowie bei 11,5 $\mu$ wurde der Kristall in seiner Ebene so gedreht, daß die optische Achse mit der Vertikalen Winkel von 30 bzw. 45° bildet. Die Kurven sind wieder nur gezeichnet, wenn sie von der 0°-Kurve abweichen. Nur bei 5,5 $\mu$, wo die Einsenkung einem Minimum des ordentlichen Strahles entspricht, ist die Eintragung unterblieben. Sonstige Störungen durch Minima des ordentlichen Strahles sind nur die schwachen Minima bei 3,5 und 4,05 $\mu$ und die Minima zwischen 7 und 7,5 $\mu$ (wegen der letzteren vgl. weiter unten). Es muß

noch erwähnt werden, daß das Minimum bei 4,2 $\mu$ aus unbekannten Ursachen bei den 0,34 und 0,9 mm dicken Kristallen nicht auftrat.

Zwischen 6,3 und 7,5 $\mu$ wurde wegen der Reflexionsverluste korrigiert. Das Reflexionsvermögen bei 7 $\mu$ wurde der Arbeit von Schaefer, Matossi und Dane* entnommen. Um die Korrektion auch bei 11,5 $\mu$ vornehmen zu können, wurde hier die Reflexion besonders gemessen. Das Ergebnis stimmt überein mit dem von Schaefer und Schubert**, sowohl in bezug auf die Lage des Maximums (11,38 $\mu$) als auch seine Intensität. In Fig. 2 ist das Resultat eingetragen.

3. Grundschwingungen. Die starke Absorptionsstelle bei 11,5 $\mu$ ist durch die Grundschwingung der $CO_3$-Gruppe hervorgerufen, deren elektrisches Moment senkrecht zur Dreiecksebene schwingt. Das Durchlässigkeitsminimum liegt bei 11,55 $\mu$, also gegen das Reflexionsmaximum nach längeren Wellen verschoben. Wegen der Kleinheit der Ausschläge ist die Messung auch nach Drehung um $30^0$ ausgeführt worden. Sie lieferte dasselbe Ergebnis, aber mit größerer Sicherheit. Da bei 14 $\mu$ eine Verschiebung in entgegengesetztem Sinne festgestellt wurde, wollte ich auch da das Reflexionsvermögen messen, was aber infolge der geringen Intensität fehlschlug.

Die Eigenfrequenz des ordentlichen Strahles bei 7 $\mu$ macht sich schon in der Kurve des außerordentlichen Strahles bemerkbar. Die Absorption nimmt deutlich zu mit wachsendem Winkel zwischen optischer Achse und elektrischem Vektor. Die Wellenlängen für die beiden Komponenten der Eigenschwingung sind 7,14 und 7,40 $\mu$ (Reflexionsmaximum bei 6,7 und 7,0 $\mu$). In einer früheren Arbeit*** wurde die Absorption aus dem Reflexionsvermögen berechnet. Bei 6,70 $\mu$, wo die Intensität unabhängig von der Lage der optischen Achse ist, ist $k = n\varkappa = 0{,}003$ beobachtet, während die Absorption in der Umgebung bei noch weiterer Drehung des Kristalls die berechneten Werte erreichen könnte (d. h. Durchlässigkeit $< 1\%$), siehe Tabelle 2. Die Lage des Durchlässigkeitsmaximums bei 6,7 $\mu$ wird durch die berechneten $k$-Werte gut wiedergegeben.

Ich habe noch versucht, aus der Dispersion und Absorption auf Grund der von Försterling**** benutzten Dispersionsformel die Lage

* Cl. Schaefer, F. Matossi und F. Dane, ZS. f. Phys. **45**, 493, 1927.
** Cl. Schaefer und M. Schubert, Ann. d. Phys. **50**, 283, 1916.
*** F. Matossi und F. Dane, ZS. f. Phys. **45**, 501, 1927. In dieser Arbeit ist bei der Korrektur ein Druckfehler übersehen worden: Statt $k$ muß es überall $\varkappa$ heißen.
**** K. Försterling, Ann. d. Phys. **61**, 577, 1920.

der Eigenfrequenz zu berechnen. Das ist mir nicht gelungen, da die Absorption bei 6,3 $\mu$ einen zu großen Einfluß hat, der in der Formel nicht berücksichtigt werden kann, ohne sie zu kompliziert zu machen. Im Anhang sind die benutzten Formeln angegeben. Auch die Berechnung mittels der Drude-Lorentzschen Formeln hatte kein anderes Ergebnis.

4. Kombinationsschwingungen. Inwieweit sich die einzelnen Minima als Kombinationsschwingungen deuten lassen, zeigt die Tabelle 1. In ihr sind nur die inneren Schwingungen des $CO_3$-Ions aufgenommen, und zwar auch die des ordentlichen Strahles, da sich gegenüber der früheren Arbeit die Werte für die Grundfrequenzen geändert haben. „Äußeren" Schwingungen entsprechen wohl die Minima bei 14,87 und 9,90 $\mu$, die als Oktave bzw. Duodezime von 28 $\mu$* aufzufassen sind. Berechnet man aus ihnen die Grundschwingung, so erhält man 29,7 $\mu$, also auch eine Verschiebung des Absorptionsmaximums nach längeren Wellen. In bezug auf ihre relative Intensität ist zu sagen, daß $k$ für

Tabelle 1.

| Kombination | Berechnet | Beobachtet |
|---|---|---|
| $\nu_1$ | — | 7,40 *<br>7,14 * |
| $\nu_2$ | — | 14,0 |
| $\nu_3$ | — | 11,55* |
| $\nu_0$ | — | 9,10 |
| $2\nu_1$ | 3,70<br>3,57 | 3,47<br>3,35 |
| $2\nu_2$ | 7,00 | — |
| $2\nu_3$ | 5,77 | 5,75 * |
| $\nu_1+\nu_2$ | 4,84<br>4,73 | 4,64 ? |
| $\nu_1+\nu_3$ | 4,52<br>4,41 | 4,64 * |
| $\nu_1+\nu_0$ | 4,08<br>4,00 | 3,93<br>3,87 |
| $\nu_2+\nu_3$ | 6,33 | 6,30 * |
| $\nu_2+\nu_0$ | 5,52 | 5,545 |
| $\nu_3+\nu_0$ | 5,08 | 5,10 *<br>bzw.<br>5,15 ? |
| $\nu_1-\nu_2$ | 16,0<br>14,6 | 16,5 ?<br>15,0 ? |

| Kombination | Berechnet | Beobachtet |
|---|---|---|
| $3\nu_1$ | 2,47<br>2,38 | 2,33<br>2,30 |
| $3\nu_2$ | 4,66 | 4.64 |
| $3\nu_3$ | 3,85 | 3,71 * |
| $2\nu_1+\nu_2$ | 2,93<br>2,85 | 2,786<br>2,74 |
| $2\nu_1+\nu_0$ | 2,63<br>2,56 | 2,533<br>2,50 |
| $\nu_1+\nu_2+\nu_0$ | 3,16<br>3,11 | 3,10<br>3,04 |
| $\nu_1+\nu_0-\nu_2$ | 5,76<br>5,60 | 5,75 *<br>bzw.<br>5,70 |
| $2\nu_1-\nu_2$ | 5,04 | 5,15 ? |
| $2\nu_0+\nu_3$<br>$2\nu_3+\nu_1$ | 3,26<br>3,25 | 3,25 * |
| $2\nu_3+\nu_2$ | 4,08 | 4,16 * |
| $2\nu_0-\nu_3$ | 7,50 | 7,60 * ? |

* bedeutet: In der vorliegenden Arbeit beobachtet.
? bedeutet: Deutung unsicher.

* Th. Liebisch und H. Rubens, Berl. Ber. 1919, S. 198.

14,87 $\mu$ etwa doppelt so groß ist als für 9,90 $\mu$. Die kleineren Maxima ab 13 $\mu$ sind wahrscheinlich auf Interferenzeffekte zurückzuführen, auf die Taylor und Rideal* aufmerksam machen.

Das Minimum bei 8,76 $\mu$ habe ich nicht deuten können.

Als Grundschwingungen sind angenommen: Ordentlicher Strahl $\nu_1 = 7{,}40$ und $7{,}14\,\mu$, $\nu_2 = 14\,\mu$, $\nu_0$ (inaktiv) $= 9{,}10\,\mu$; außerordentlicher Strahl $\nu_3 = 11{,}55\,\mu$. $\nu_0$ ist so gewählt, daß die berechneten Eigenfrequenzen möglichst gut mit den beobachteten übereinstimmen.

Die Deutung von 5,75 $\mu$ als $2\nu_3$ und 6,30 $\mu$ als $\nu_2 + \nu_3$ ist mit den Messungen bei 30 und 45° Drehung des Kristalls im Einklang, die Intensität von $\nu_2 + \nu_3$ verstärkt sich gegenüber $2\nu_3$. Daß das Minimum bei 5,75 $\mu$ nicht noch schwächer wird, dürfte daher rühren, daß $\nu_1 + \nu_0 - \nu_2$ damit zusammenfällt**. $2\nu_2$, das bei 7 $\mu$ zu erwarten wäre, tritt nicht auf. Ob das Minimum bei 7,60 $\mu$ als $2\nu_0 - \nu_3$ richtig gedeutet ist, ist zweifelhaft. Das Minimum bei 4,64 $\mu$ tritt sowohl im außerordentlichen als auch im ordentlichen Strahl auf; deshalb dürfte die Deutung als $\nu_1 + \nu_3$ zutreffend sein, während früher $\nu_1 + \nu_2$ als entsprechende Kombination angenommen wurde. Mit diesem Minimum fällt zusammen $3\nu_2 = 4{,}66\,\mu$. Als allgemeines Ergebnis läßt sich noch feststellen, daß Eigenfrequenzen des ordentlichen und des außerordentlichen Strahles miteinander kombinieren können.

5. Intensität. Da die prozentuale Durchlässigkeit nicht die wahre Intensität der Eigenschwingungen wiedergibt, sind in der Tabelle 2 für einige charakteristische Wellenlängen die durch die Gleichungen

$$J = J_0 \cdot 10^{-a d} \quad \text{und} \quad J = J_0 e^{-\frac{4\pi k d}{\lambda}}$$

definierten Konstanten $a$ und $k$ angegeben. Im kurzwelligen Gebiet wurde die Berechnung aus dem Intensitätsverhältnis für zwei verschiedene Dicken durchgeführt und aus den Einzelwerten das Mittel genommen. Dabei zeigte sich, daß alle Werte, bei deren Berechnung der 0,9 mm dicke Kristall zugrunde lag, aus der Reihe fielen. Im langwelligen Gebiet, wo zur Berechnung nur der dünnste Schliff zur Verfügung stand, sind die Werte nicht sehr zuverlässig; qualitativ geben sie aber ein richtiges Bild.

---

* A. M. Taylor und E. K. Rideal, Phil. Mag. 4, 682, 1927.

** Vielleicht ist darauf auch die Einsenkung im Spektrum des ordentlichen Strahles bei 5,70 $\mu$ zurückzuführen.

Tabelle 2.

| $\lambda$ . . . | 3,26 | 3,70 | 4,16 | 4,64 | 5,75 | 6,30 | 6,70 | 7,14 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $a$ . . . | 0,0341 | 0,0592 | 0,0246 | 0,147 | 4,998 | 0° 8,014<br>30 8,438<br>45 9,487 | 2,369 | 3,582<br>3,984<br>4,998 |
| $k \cdot 10^2$ . | 0,0022 | 0,0040 | 0,0019 | 0,0125 | 0,525 | 0° 0,924<br>30 0,972<br>45 1,093 | 0,290 | 0,466<br>0,519<br>0,651 |

| $\lambda$ . . . | 7,40 | 8,80 | 9,20 | 9,90 | 10,20 | 11,55 | 13,00 | 14,87 | 16,00 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $a$ . . . | 4,374<br>5,274<br>6,728 | 3,249 | 1,653 | 3,542 | 2,307 | 0° 12,50<br>30 8,27 | 1,791 | 4,010 | 2,307 |
| $k \cdot 10^2$ . | 0,593<br>0,715<br>0,911 | 0,524 | 0,278 | 0,642 | 0,431 | 0° 2,64<br>30 1,75 | 0,426 | 1,088 | 0,676 |

## Anhang.

Berechnung der Eigenfrequenz aus den optischen Konstanten im Absorptionsgebiet. Wir setzen zur Vereinfachung:

$$K = \frac{1 - \varkappa^2}{2\varkappa}, \quad N = 2n^2\varkappa, \quad M = n^2(1 - \varkappa^2), \quad X = \frac{\nu_0 \nu'}{\varrho}.$$

Die Dispersionsformeln lauten:

$$\left.\begin{aligned} M &= n_0^2 + \frac{\varrho(\nu_0^2 - \nu^2)}{(\nu_0^2 - \nu^2)^2 + \nu_0^2 \nu'^2}, \\ N &= \frac{\varrho \nu_0 \nu'}{(\nu_0^2 - \nu^2)^2 + \nu_0^2 \nu'^2}. \end{aligned}\right\} \qquad (1)$$

In ihnen ist die Dämpfung gegenüber der Drudeschen Form mehr summarisch eingeführt, was aber unwesentlich ist. Eine weitere Vernachlässigung führen wir zunächst nicht ein.

$\nu_1$ sei die Frequenz, für die $\varkappa$ ein Maximum, also $K$ ein Minimum wird. Aus der Bedingung hierfür ergibt sich:

$$\nu_0^2 = \nu_1^2 - \frac{\varrho}{2 n_0^2}. \qquad (2)$$

Bezeichnen wir die Werte von $N$ und $M$ für $\nu_1$ mit $N_1$ und $M_1$, dann erhält man aus $N_1$ und $M_1$ nach elementaren Eliminationen:

$$\left.\begin{aligned} n_0^2 &= \sqrt{N_1^2 + M_1^2}, \\ X &= \frac{N_1}{2 n_0^2 (n_0^2 - M_1)}. \end{aligned}\right| \qquad (3)$$

Es bleibt noch $\varrho$ zu berechnen. Wir nehmen eine andere Frequenz $\nu_2 = \nu_1 - \delta$. Aus dem Wert für $N_2$ erhält man folgende Gleichung für $\varrho$:

$$\varrho^2 \left\{ \frac{X}{N_2} - \frac{1}{4\,n_0^4} - X^2 \right\} + \frac{2\,\nu_1\,\delta}{n_0^2}\,\varrho = 4\,\nu_1^2\,\delta^2. \tag{4}$$

Für $\nu_2^2$ ist dabei geschrieben $\nu_1^2 - 2\,\nu_1\,\delta$, welche Vernachlässigung keinen wesentlichen Fehler bedeutet. Das Vorzeichen der Wurzel bei der Lösung der Gleichung (4) muß so gewählt werden, daß $\varrho$ positiv wird.

Kennt man $n$ und $\varkappa$ für ein genügend großes Frequenzintervall, dann ist es möglich, ohne Rechnung zum Ziel zu kommen, denn $N$ erreicht für $\nu_0$ ein Maximum.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft gebührt mein Dank für wertvolle Unterstützung bei der Beschaffung des Untersuchungsmaterials.

# Die Rolle des positiven Ions bei der selbsttätigen Entladung in Luft*.

Von **Walther Müller** in Kiel.

Mit 14 Abbildungen. (Eingegangen am 29. Februar 1928.)

Die Arbeit beschäftigt sich mit der Frage, ob das positive Ion geringer Geschwindigkeit, wie es in Entladungen bei höheren Drucken vorkommt, durch Stoßionisation, ähnlich wie das Elektron, wirksam ist, oder ob es durch Elektronenauslösung an der Kathode zu dem Entladungsvorgang beiträgt. Zur Entscheidung wird einmal die Entladung in Nähe der Durchbruchspannung bei koaxialen Zylindern als Elektroden unter stark variierten Bedingungen untersucht (§ 2 bis 7), und dann werden kurz dauernde Entladungen oberhalb der Durchbruchspannung betrachtet (§ 8 bis 10). Eine Entscheidung kann in dem Sinne gefällt werden, daß die positiven Ionen durch Elektronenauslösung an der Kathode wirksam sind. Außerdem werden einige Nebenerscheinungen beschrieben, die sich bei der Verwendung hoher Drucke und Feldstärken ergaben.

§ 1. Einleitung. Townsend** hat als erster gezeigt, daß Ionen in einem Gase neue Ionen durch Stoß zu erzeugen vermögen, wenn sie durch ein elektrisches Feld hinreichend beschleunigt werden. Er nahm an, daß sowohl die negativen wie die positiven Ionen hierzu imstande sind. Die Zahl der Ionen, die von einem stoßenden Teilchen auf einem Wege von 1 cm Länge direkt erzeugt werden, heißt die Ionisierungszahl. Sie ist proportional dem Druck und einer Funktion des Verhältnisses Feldstärke/Druck. Es gelten also die Gleichungen:

$$\alpha = p f(X/p), \qquad \text{und} \qquad \beta = p \varphi(X/p),$$

wobei $\alpha$ die Ionisierungszahl des negativen Teilchens, $\beta$ die Ionisierungszahl des positiven Teilchens, $X$ die Feldstärke, $p$ den Druck bedeuten.

Die Funktionen $f$ und $\varphi$ lassen sich durch ein von Townsend ausgeführtes Experiment ermitteln. Eine Metallplatte wird mit ultraviolettem Licht bestrahlt, und die austretenden Elektronen werden durch ein starkes Feld auf eine gegenüberstehende parallele Platte gezogen. Dann wird der Plattenabstand bei konstant gehaltener Feldstärke variiert. Die Abhängigkeit der übergehenden Elektrizitätsmenge vom Plattenabstand ergibt die Ionisierungszahlen $\alpha$ und $\beta$. Es zeigte sich, daß $\alpha$

* Kieler Dissertation, 1928.

** J. S. Townsend, Phil. Mag. **1**, 198, 1901; **3**, 557, 1902; **6**, 598, 1903; siehe auch J. S. Townsend und P. J. Kirkby, ebenda **1**, 630, 1901; J. S. Townsend und H. E. Hurst, ebenda **8**, 738, 1904; H. E. Hurst, ebenda **11**, 535, 1906.



sehr viel kleiner war als $\beta$, d. h. das positive Ion war viel weniger ionisierend wirksam als das negative.

Die wichtigste Anwendung und gleichzeitig ihre Prüfung finden die Townsendschen Anschauungen bei der Theorie des Durchbruchpotentials. Das Durchbruchpotential ist die niedrigste Spannung, bei der ein Strom durch das Gas fließen kann, ohne daß von außen her eine Ionisation des Gases stattfindet. Das ist nur dann möglich, wenn sich eine einmal vorhandene Anzahl von Ionen durch Stoßionisation immer wieder regenerieren kann. Mit Hilfe der Ionisierungszahlen läßt sich diese Spannung berechnen. Es ist klar, daß sie nur von der Feldverteilung und dem Gasdruck, nicht aber von der Beschaffenheit der Elektroden abhängig sein darf.

In Wahrheit haben sich aber in einer Reihe von Fällen Einflüsse des Kathodenmaterials auf das Durchbruchpotential gezeigt. De la Rue und Müller* fanden, daß Al- und Mg-Kathoden ein etwas tieferes Funkenpotential in Luft ergeben als andere Metalle. Holst und Osterhuis** fanden in Edelgasen verschiedene Durchbruchpotentiale für Kathoden aus Mg, Fe, Na und C. Dubois*** und Taylor**** konnten zeigen, daß bei der Entladung in Edelgasen das Funkenpotential dadurch herabgesetzt werden kann, daß man die Kathode mit Alkalisalzen behandelt. Bei der Entladung in Luft fand Bär† verschiedene Durchbruchpotentiale, wenn er eine nicht vorbehandelte Kathode mit einer Kathode verglich, die er vorher einer Edelgasentladung ausgesetzt hatte.

Einflüsse der Kathode auf das Durchbruchpotential können dadurch erklärt werden, daß man annimmt, daß die positiven Ionen nicht die Gasmoleküle durch Stoß ionisieren, sondern beim Auftreffen auf die Kathode dort Elektronen auslösen. Den ersten Fall wollen wir als Gasionisation, den zweiten als Wandionisation bezeichnen. Townsend††, der beide Fälle diskutiert, vertritt die Ansicht, daß die Wandionisation gegenüber der Gasionisation keine Rolle spielt.

Verschiedene Autoren haben nun die Ionisation eines Gases durch langsame positive Strahlen untersucht. Davies und Horton††† konnten

* W. de la Rue und H. W. Müller, Phil. Trans. **171**, 109, 1880.
** H. Holst und E. Osterhuis, Physica **1**, 78, 1921.
*** E. Dubois, Ann. de phys. **45**, 113, 1923.
**** J. Taylor, Phil. Mag. **3**, 753, 1927, siehe auch Utrechter Diss. 1927.
† R. Bär, Arch. sc. phys. et nat. **7**, 213, 192[illegible]
†† J. S. Townsend in Marx' Handbuch d[illegible]
††† A. C. Davies und F. Horton, Proc[illegible]

bei Versuchen mit Kanalstrahlen bis zu 210 Volt Geschwindigkeit. Hooper* sogar bis zu 925 Volt Geschwindigkeit eine Ionisation des getroffenen Gases nicht mit Sicherheit feststellen. Versuche von v. Bahr und Franck**, die schon bei Spannungen unterhalb der Ionisierungsspannung der getroffenen Moleküle Ionisation durch positive Teilchen ergaben, sind nicht überzeugend, weil der Effekt wahrscheinlich von Elektronen herrührt, die an den getroffenen Wandungen ausgelöst werden. Eine solche Elektronen-Sekundärstrahlung wurde von Bärwald*** bis herab zu 20 bis 30 Volt Geschwindigkeit der auftreffenden positiven Teilchen nachgewiesen.

Die vorliegende Arbeit sucht nun zu entscheiden, ob das positive Ion bei der Entladung in Luft in der Umgebung des Durchbruchpotentials durch Gasionisation oder durch Wandionisation mitwirkt. Im ersten Teil der Arbeit wurde folgender Weg beschritten: In dem mit Luft gefüllten Raum zwischen zwei koaxialen Zylindern wurde durch ein radioaktives Präparat eine Anfangsionisation geschaffen. Die Ionen wurden durch ein elektrisches Feld an die Elektroden gezogen. Der Radius des inneren Zylinders war sehr klein gewählt, so daß der Raum, in dem die zur Stoßionisation notwendige Feldstärke herrschte, auf die unmittelbare Nähe desselben beschränkt war. Je nach der Richtung des Feldes konnten die negativen oder die positiven Ionen durch das Gebiet der hohen Feldstärke zum inneren Zylinder gezogen werden, wo dann die Zahl der ankommenden primären und der durch Stoß- oder Wandionisation erzeugten sekundären Ionen gemessen wurde. Es wurden bei verschiedenen Drucken von 9 mm Hg bis 4 Atmosphären und bei verschiedenen inneren Zylindern von 22 $\mu$ bis 0,8 mm Durchmesser die Strom-Spannungskurven für beide Feldrichtungen gemessen. Die quantitative Auswertung der Kurven, besonders der bei hohen Drucken gemessenen, ergab, daß das positive Ion hauptsächlich durch Wandionisation an der Entladung beteiligt ist.

Im zweiten Teile der Arbeit wird das zeitliche Einsetzen des Ionenstroms zwischen koaxialen Zylindern bei Spannungen oberhalb des Durchbruchpotentials untersucht. Je nach der Rolle, die man den positiven Ionen zuweist, muß der Einsatz verschieden erfolgen. Die Untersuchungen ergaben auch hier, daß das positive Ion durch Wandionisation und nicht durch Gasionisation wirksam ist.

* J. Hooper, Phys. Rev. **27**, 109, 1926.

** E. v. Bahr und J. Franck, Verh. d. D. Phys. Ges. **16**, 57, 1914; siehe auch J. Franck im Handbuch der Physik, Bd. XXII, S. 751.

*** H. Bärwald, Ann. d. Phys. **60**, 1, 1919.

## Teil I.

## Stromspannungskurven unterhalb des Durchbruchpotentials.

§ 2. Versuchsanordnung. Für die Untersuchungen bei Drucken unterhalb einer Atmosphäre und bei Drucken oberhalb einer Atmosphäre wurden zwei verschiedene Ionisationskammern benutzt.

Bei den Versuchen mit tiefen Drucken hatte der äußere Zylinder $A$ einen Durchmesser von 3,9 cm und eine Länge von 12 cm (Fig. 1). Als koaxialer Zylinder diente ein sorgfältig gereinigter Draht $B$, der aus Kupfer, Stahl, Platin oder Nickelin bestand. Die Drahtdicke lag zwischen 22 $\mu$ und 0,8 mm. Zwischen den beiden Zylindern $A$ und $B$ befanden sich geerdete Schutzringe $S_1$ und $S_2$. Der äußere Zylinder $A$ war mit der Hochspannungsanlage verbunden, der innere $B$ mit einem Quadrantelektrometer. Die Ionisationskammer stand unter einer evakuierbaren Glasglocke. Das Gas unter der Glasglocke wurde mit $P_2O_5$ oder Na getrocknet. Die Empfindlichkeit des Quadrantelektrometers betrug 400 Skalenteile/Volt. Zur Messung stärkerer Ströme wurde dem Elektrometer ein Luftkondensator von geeigneter Kapazität parallel geschaltet.

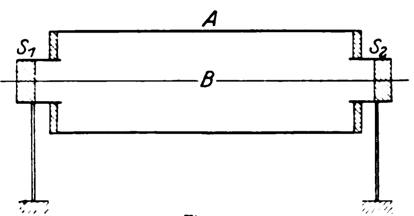


Fig. 1.
Ionisationskammer für tiefe Drucke.

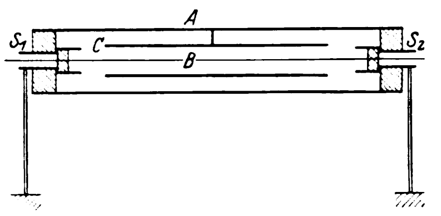


Fig. 2.
Ionisationskammer für hohe Drucke.

Die Spannungen wurden durch Gleichrichten eines hochtransformierten Wechselstromes erzeugt und durch statische Voltmeter kontrolliert. Zur Erzeugung der Primärionisation wurden die $\gamma$-Strahlen eines Mesothorpräparats von 2 mg Radiumäquivalent benutzt, das außerhalb der Glasglocke angebracht war und genähert oder entfernt werden konnte.

Die in Fig. 2 dargestellte Ionisationskammer, die für Drucke über 1 Atmosphäre verwendet wurde, hatte folgende Abmessungen: Der äußere Zylinder, der dem Druck standzuhalten hatte, hatte eine Länge von 15 cm, eine Wandstärke von 5 mm und einen lichten Durchmesser von 25 mm. Auf beiden Seiten war er mit eingeschraubten Hartgummistopfen verschlossen, durch welche die geerdeten Schutzringe $S_1$ und $S_2$ hindurch geführt waren. Die einzelnen Teile waren mit Wachs abgedichtet. Durch

eine Kupferkapillare war die Kammer mit Manometer und Druckpumpe verbunden. Die Kammer hielt einem Druck von 10 Atmosphären stand.

Bei einigen Versuchen, bei denen ein Trockenmittel benötigt wurde. befand sich in der Ionisationskammer ein weiterer Zylinder $C$, der mit dem äußeren metallisch verbunden war. Er hatte eine Länge von 9 cm und einen Durchmesser von 1 cm. Der Zwischenraum zwischen den Zylindern $A$ und $C$ war zur Aufnahme des Trockenmittels bestimmt.

§ 3. Ionisierung durch das negative Teilchen. Es wird sich im folgenden zeigen, daß die Strom-Spannungskurven, die man erhält, wenn der äußere Zylinder negativ geladen ist, als Maßstab für die Kurven dienen können, die man bei Umkehrung der Feldrichtung bekommt. Zur einfacheren Unterscheidung seien die Kurven, bei denen die negativen Teilchen in das starke Feld am inneren Zylinder gezogen werden, als „negative“ Kurven bezeichnet. Umgekehrt mögen die Kurven bei entgegengesetzter Feldrichtung als „positive“ Kurven bezeichnet werden.

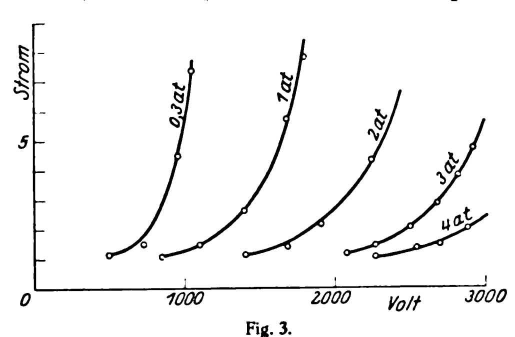



Fig. 3.
Strom-Spannungskurven bei verschiedenen Drucken (Drahtdicke 0,022 mm).

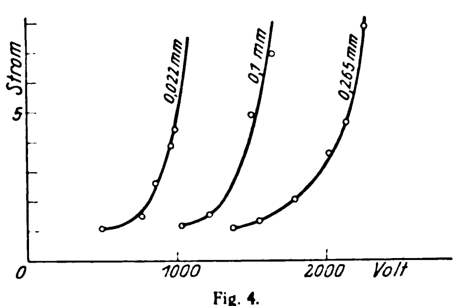



Fig. 4.
Stromspannungskurven bei verschiedenen Drahtdicken (Druck: 0,3 Atmosphäre).

Fig. 3 zeigt einige negative Strom-Spannungskurven für verschiedene Drucke. Die Ordinate gibt den Strom in Einheiten des Sättigungsstromes an. Bis zu einer bestimmten, für jeden Druck verschiedenen Spannung laufen die Kurven parallel zur Spannungsachse, dann folgt ein Anstieg der Kurven, der mit wachsender Spannung immer steiler wird und schließlich zur selbständigen Entladung führt.

Fig. 4 zeigt Kurven, die man bei gleichem Druck, aber verschiedenen Durchmessern des inneren Zylinders bekommt. Es zeigt sich, daß bei dünneren Zylindern der Anstieg der Strom-Spannungskurven schon bei geringeren Spannungen erfolgt als bei dickeren. Das Ergebnis war zu

erwarten, da bei gleichen Potentialdifferenzen an der Oberfläche des dünneren inneren Zylinders ein stärkeres Feld herrscht.

Aus dem Versuchsmaterial läßt sich die Folgerung ziehen, daß die Townsendsche Beziehung $\alpha = p f(X/p)$ bei allen verwendeten Drucken erfüllt ist. Denkt man sich nämlich mit Townsend eine zweite Ionisationskammer, in der die Dimensionen auf das $n$-fache vergrößert, und der Druck auf $1/n$ reduziert ist, so enthalten beide Kammern die gleiche Zahl von Molekülen, und auf die freie Weglänge entfällt in beiden Kammern dieselbe Potentialdifferenz, vorausgesetzt, daß die Spannung zwischen den Zylindern die gleiche ist. Es wird also jedem Ionisations-

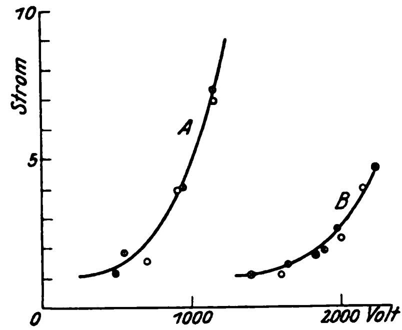



Fig. 5. Vergleich verschiedener Stromspannungskurven.

| Kurve $A$ $(2\,r p = 0{,}048)$. | | | Kurve $B$ $(2\,r p = 0{,}09)$. | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | Druck $p$ (Atm.) | Drahtdurchmesser $2\,r$ (mm) | | Druck $p$ (Atm.) | Drahtdurchmesser $2\,r$ (mm) |
| ⦶ | 0,06 | 0,8 | ⊗ | 0,23 | 0,39 |
| ○ | 2,13 | 0,022 | ⦶ | 1 | 0,09 |
| | | | ○ | 4 | 0,022 |

vorgang in der einen Kammer ein gleichartiger in der zweiten entsprechen, und man erhält in beiden Fällen die gleichen Strom-Spannungskurven, wenn man die Sättigungswerte als Einheit nimmt. Da das Gebiet, in dem Stoßionisation stattfindet, sich auf die unmittelbare Nähe des inneren Zylinders beschränkt, kann man die Radien der äußeren Zylinder in beiden Kammern gleich groß lassen, wenn man die Spannung der größeren Kammer um so viel reduziert, als dem Spannungsabfall zwischen dem $n$-fach vergrößerten und dem einfachen Radius entspricht. In Fig. 5 sind 2 Gruppen von Meßergebnissen aufgetragen, die bei verschiedenen Drucken und entsprechend geänderten Dimensionen des inneren Zylinders erhalten wurden, nachdem die Spannung rechnerisch reduziert war. Da die Punkte für gleiches $r . p$ innerhalb der Fehlergrenzen auf

einer Kurve liegen, so liegt es nahe, daß sich die Ionisierungsvorgänge, die bei verschiedenen Drucken zwischen 0,06 und 4 Atmosphären durch das negative Teilchen veranlaßt werden, in der gleichen Weise abspielen. Dies Ergebnis ist insofern von Wichtigkeit, als wir später Änderungen der Lage der negativen und der positiven Kurven zueinander, die sich bei Variation des Druckes ergeben, allein auf ein verändertes Verhalten der positiven Ionen zurückführen können.

§ 4. Rechnerische Darstellung der negativen Strom-Spannungskurven. Um die Strom-Spannungskurven rechnerisch als Funktion von Druck und Drahtdurchmesser darzustellen, wurde der schon von Townsend benutzte Ansatz angewendet:

$$dN = \alpha N dx. \tag{1}$$

Hierbei bedeutet: $N$ die Zahl der negativen Ionen, die die Stelle $x$ der Entladungsbahn passieren, $\alpha$ die Zahl der erzeugten Ionen pro Zentimeter Weg und $dx$ das Wegelement der Entladungsbahn.

Bedeutet im vorliegenden Falle $x$ die Entfernung von der gemeinsamen Achse der beiden Zylinder, so hat die Integration vom Radius $R$ des äußeren Zylinders bis zum Radius $r$ des inneren Zylinders zu erfolgen. Dabei ist zu beachten, daß die Ionisierungszahl $\alpha$ von der Feldstärke $E$ und diese wieder vom Achsenabstand $x$ abhängt.

Die Abhängigkeit der Feldstärke von $x$ ist gegeben durch

$$E = \frac{V}{x \lg (R/r)}, \tag{2}$$

wobei $V$ die angelegte Spannung bedeutet.

Für die Abhängigkeit der Ionisierungszahl $\alpha$ von der Feldstärke wurde von einem Ansatz von Davis* ausgegangen. Davis setzt:

$$\alpha = Ap + Bp\left(\frac{E}{p} - E_0\right)^2.$$

Hierin sind $A$, $B$ und $E_0$ Konstanten. Für größere Feldstärken (bei Atmosphärendruck etwa von 45 kV/cm an) wird das erste Glied auf der rechten Seite klein gegenüber dem zweiten, so daß man einfach erhält:

$$\alpha = Bp\left(\frac{E}{p} - E_0\right)^2. \tag{3}$$

Bei den vorliegenden Versuchen lagen die Bedingungen stets so, daß der Verlauf der Stromspannungskurve fast nur durch die Ionisation in den Gebieten mit höheren Feldstärken bestimmt war: während die

* B. Davis, Proc. Amer. Inst. Electr. Eng. 33, 528, 1914.

Gebiete mit Feldstärken, bei denen nach dem oben Gesagten die vereinfachte Gleichung (3) von der ursprünglichen Stärke abweicht, keinen wesentlichen Einfluß hatten. Dies konnte experimentell gezeigt werden, indem der Raum zwischen beiden Zylindern konzentrisch schrittweise mit Metall ausgefüllt wurde (durch Auswechseln der inneren Zylinder), wobei jedoch die Spannung so reguliert wurde, daß die Feldverteilung in dem mit Luft gefüllten Teil der Kammer die gleiche blieb. Nun wurde die Abhängigkeit des Ionisationsstromes vom Durchmesser des inneren Zylinders bestimmt. Fig. 6 zeigt eine derartige Kurve. Die punktierte Linie liegt an der Stelle, an der die Feldstärke 45 kV/cm beträgt. Es zeigte sich allgemein, daß an den Stellen mit Feldstärken, für die Gleichung (3) von der Davisschen Formel abweicht, das Anwachsen des primären Ionenstroms gering ist gegenüber dem Anstieg in Gebieten höherer Feldstärken.

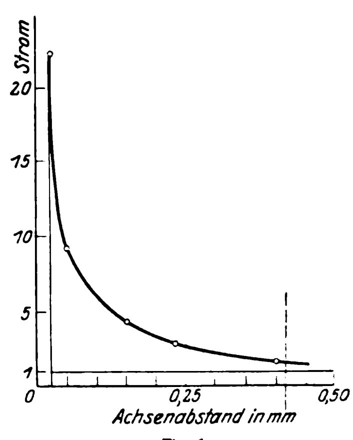


Fig. 6.
Anwachsen des negativen Ionenstromes auf dem Wege zum inneren Zylinder.

Nach dem oben Gesagten können wir also die vereinfachte Gleichung (3) benutzen. Mit Hilfe von Gleichung (2) und Gleichung (3) wird nunmehr durch Integration aus (1):

$$\lg\left(\frac{N}{N_0}\right) = B\, E_0^2\, p\, r \left(\left(\frac{E}{p\, E_0}\right)^2 - 1 - \frac{E}{p\, E_0} \lg \frac{E}{p\, E_0}\right). \tag{4}$$

Bei der Integration ist zu beachten, daß für $E/p < E_0$ $\alpha = 0$ wird. $C$ und $E_0$ sind Konstanten, $p$ ist der Druck, $r$ der Radius des inneren Zylinders, $E$ die Feldstärke an der Oberfläche des inneren Zylinders, $N_0$ die Zahl der Primärionen und $N$ die Gesamtzahl der am inneren Zylinder ankommenden Ionen.

$N/N_0$ gibt die Zahl der negativen Teilchen an, die von einem negativen Teilchen beim Durchlaufen der Entladungsbahn erzeugt werden, wobei das Teilchen selbst hinzu zu rechnen ist. Bei den Strom-Spannungskurven der Figuren 3, 4 und den späteren ist $N/N_0$ als Ordinate aufgetragen.

Die Gleichung (4) liefert in dem hier behandelten Gebiet ($p = 0{,}02 - 4$ Atm., $r = 0{,}01 - 0{,}4$ mm) fast die gleichen Ergebnisse wie eine

von Davis (l. c.) abgeleitete, etwas umständlichere Formel. Es wurde nun versucht, die gemessenen Strom-Spannungskurven durch die Gleichung (4) oder die Formel von Davis darzustellen. Bei Drähten oberhalb von 0,1 mm Radius und Drucken oberhalb von 0,5 Atm. war die Übereinstimmung befriedigend, bei dünneren Drähten und tieferen Drucken traten systematische Abweichungen auf. Die zu einem vorgegebenen Stromwert (in Einheiten des Sättigungsstromes) berechneten Spannungen zeigten Abweichungen von den gemessenen Werten bis zu 150 %, die umso größer waren, je dünner der Draht und je tiefer der Druck war.

Eine Kritik der benutzten Voraussetzungen führte zu folgender Überlegung: Der Ansatz $dN = \alpha N dx$ nimmt keine Rücksicht darauf, daß das stoßende Teilchen erst eine gewisse Strecke durchlaufen muß, ehe es durch Stoß ionisieren kann. Wird das Teilchen auf dieser Strecke durch eine Elektrode aufgehalten, so verliert es damit eine bestimmte Energie, die zur Ionisierung hätte benutzt werden können. Dies äußert sich darin, daß der gemessene Strom hinter dem nach Gleichung (4) zu erwartenden zurückbleibt. Wir können dieser Tatsache Rechnung tragen, wenn wir annehmen, daß in einem bestimmten Abstand $s$ von dem Draht keine Stoßionisation mehr stattfindet. Wir wählen diesen Abstand in erster Annäherung zweckmäßig so, daß auf ihn ein konstanter Spannungsabfall $\Theta$ entfällt. Die Integration der Gleichung (1) hat nun nicht bis $r$, sondern nur bis $r + s$ zu erfolgen. Dadurch modifiziert sich Gleichung (4) zu:

$$\lg \frac{N}{N_0} = B E_0^2 p' r \left( \left( \frac{E}{p' E_0} \right)^2 - 1 - \frac{E}{p' E_0} \lg \frac{E}{p' E_0} \right), \tag{5}$$

wobei zur Abkürzung gesetzt ist: $p' = p e^{+\frac{\Theta}{r \cdot E}}$.

Werden in Gleichung (5) alle Spannungen in kV, die Drucke in Atmosphären ausgedrückt, so werden die Meßergebnisse im Druckbereich von 0,2 bis 4 Atm. und für Drähte von 0,02 bis 0,4 mm Durchmesser am besten wiedergegeben durch folgende Werte für die Konstanten: $C = 0{,}199$, $\Theta = 0{,}15$, $E_0 = 30$.

Um die Brauchbarkeit der Gleichung (5) darzutun, sind in Fig. 7 die theoretischen Kurven und die gemessenen Punkte für möglichst verschiedene Drucke und Drähte eingetragen. Als Ordinate ist der Briggssche Logarithmus des Stromes aufgetragen, nachdem dieser in Einheiten des Sättigungsstromes ausgedrückt ist. Die zu einem gegebenen Stromwert gehörenden Spannungen weichen innerhalb der Fehlergrenzen nicht von den gemessenen Spannungen ab. Umgekehrt kann für die zu einer

bestimmten Spannung berechneten Stromwerte wegen der Steilheit der Strom-Spannungskurven eine genaue Übereinstimmung nicht erwartet werden.

Das Durchbruchpotential ergibt sich als diejenige Spannung, für die $\log(I/I_0)$ etwa zwischen 3 und 4 liegt; d. h., wenn $I$ einige tausend Male so groß ist wie $I_0$, wird die Entladung selbständig.

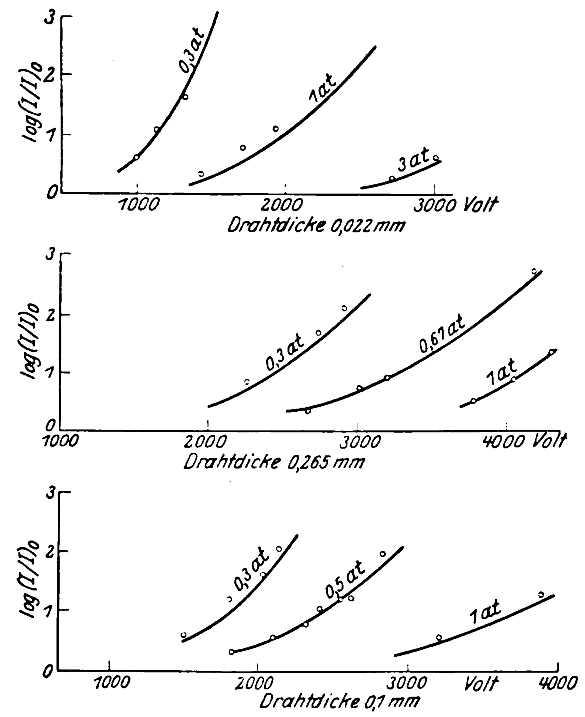



Fig. 7. Berechnete Strom-Spannungskurven. (○ gemessene Punkte.)

Die Konstante $C$ steht durch Gleichung (3) in Verbindung mit der Ionisierungszahl $\alpha$. Die Werte von $\alpha$, die man für drei verschiedene Feld-

Tabelle 1.
Ionisierungszahl des negativen Teilchens $\alpha$ bei Atmosphärendruck.

| Feldstärke kV/cm | $\alpha$ ber. nach Gleichung 3 | $\alpha$ nach Bishop | $\alpha$ nach Davis |
|---|---|---|---|
| 40 | 19,9 | 30,3 | 30 |
| 50 | 79,4 | 96,1 | 86 |
| 60 | 176 | 178,4 | 170 |

stärken und Atmosphärendruck unter Zugrundelegung von $C = 0{,}199$ erhält, sind in Tabelle 1 angegeben. Zum Vergleich sind Werte hinzugefügt, die sich nach Bishop* und Davis** ergeben.

§ 5. Ionisierung durch das positive Teilchen. Ähnlich wie in § 3 sollen die Strom-Spannungskurven, bei denen die positiven Ionen auf den Draht gezogen werden, als positive Kurven bezeichnet werden. Sie unterscheiden sich wesentlich von den negativen Kurven, die man erhält, wenn die negativen Ionen unter sonst gleichen Bedingungen an den Draht gezogen werden. In Fig. 8 sind für verschiedene Drucke die positiven Kurven als ausgezogene Linien, die negativen als gestrichelte Linien eingetragen. Der jeweilige Sättigungswert ist als Einheit gewählt, so daß also die Ordinaten die Multiplikation des primären, von dem radioaktiven Präparat erzeugten Stromes, angeben.

Nach dem Erreichen des Sättigungswertes zeigen die positiven Kurven zunächst einen schwachen Anstieg. Der Strom bleibt in diesem Stadium wesentlich hinter dem der entsprechenden negativen Kurven zurück. Kirkby*** hat in diesem Teil der positiven Kurven Messungen ausgeführt und sie mit den negativen verglichen. Aus der Tatsache, daß die positiven Kurven unterhalb der negativen verlaufen, hatte er geschlossen, daß die positiven Ionen durch Stoß ionisieren, und zwar viel weniger als die negativen. Die vorliegenden Messungen, die sich über einen größeren Druck- und Spannungsbereich erstrecken, zeigen jedoch, daß die Ergebnisse von Kirkby nicht zu verallgemeinern sind. Bei hohen Drucken liegt nämlich die positive Kurve oberhalb der negativen, und bei tiefen Drucken folgt dem anfänglich schwachen Anstieg der positiven Kurven mit zunehmender Spannung ein immer steilerer, der immer zum Schnitt mit den negativen Kurven führt.

In Fig. 8 sind einige positive Kurven für verschiedene Drucke dargestellt. Mit Steigerung des Druckes verschieben sich die Kurven nach rechts, wie das auch bei den negativen Kurven der Fall ist.

Betrachten wir aber das Verhältnis der positiven zu den entsprechenden negativen Kurven genauer, so zeigen sich bemerkenswerte Verschiebungen der Kurven gegeneinander. Fassen wir z. B. den Schnittpunkt der einander entsprechenden Kurven ins Auge, so finden wir, daß er bei 0,3 Atmosphären bei dem 80fachen, bei 1 Atmosphäre bei dem 10fachen und bei 2 Atmosphären bei dem 1,5fachen Sättigungswert liegt. Von

* E. Bishop, Phys. ZS. **12**, 1148, 1911.
** B. Davis, l. c.
*** J. P. Kirkby, Phil. Mag. **6**, 212, 1902.

3 Atmosphären ab liegen endlich die positiven Kurven ganz oberhalb der negativen. Allgemein läßt sich sagen, daß bei Steigerung des Druckes der Schnittpunkt der positiven und der negativen Kurven zu niedrigeren Stromwerten übergeht.

Im vorigen Paragraphen haben wir gesehen, daß die negativen Teilchen beim Übergang zu hohen Drucken keine prinzipielle Änderung in ihren Stoßeigenschaften erfahren. Dies wird durch die in Fig. 5 dargestellten Kurven zum Ausdruck gebracht. Wir können daher die negativen Kurven als Maßstab für die positiven Kurven benutzen. Mit

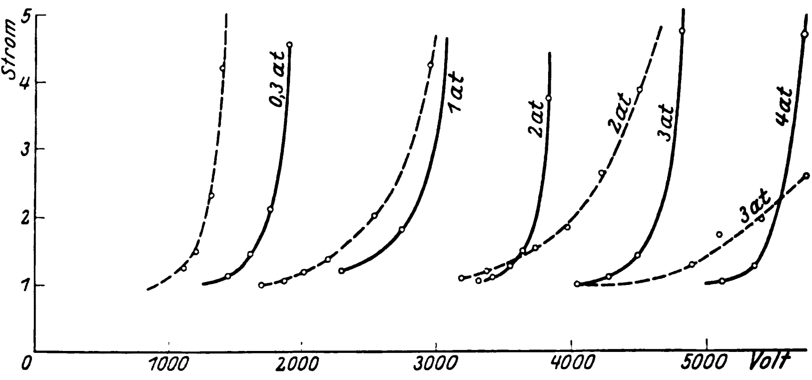



Fig. 8. Positive Strom-Spannungskurven bei verschiedenen Drucken (negative Kurven gestrichelt). Drahtdicke 0,115 mm.

steigendem Druck verschieben sich die positiven Kurven, an den negativen gemessen, nach links; das heißt, es sieht so aus, als ob die Wirksamkeit der positiven Ionen mit zunehmendem Druck größer würde.

Wenn man dieses Verhalten der positiven Ionen zu deuten sucht, so könnte man zunächst daran denken, daß bei den höheren Drucken und den dadurch bedingten höheren Spannungen Veränderungen in der Natur der positiven Ionen oder in ihrem Verhalten beim Zusammenstoß mit neutralen Molekülen eintreten. Diese Änderungen könnten jedoch nur in dem Sinne sein, daß die ionisierende Wirksamkeit des positiven Teilchens kleiner wird. Denn bei höherem Druck kann man wohl nur annehmen, daß die Teilchen sich vergrößern; und je größer ein Teilchen ist, desto weniger Energie kann es beim Zusammenstoß auf ein neutrales Molekül übertragen. In keinem Fall kann aber die Ionisierungszahl größer sein als die des Elektrons, das für den Verlauf der negativen Kurve bestimmend ist. Es ist also nicht durch Stoßionisation durch positive Ionen zu zu erklären, daß z. B. bei 3 Atmosphären die positive Kurve oberhalb der negativen verläuft.





Die Schwierigkeiten lassen sich überwinden, wenn wir die Annahme machen, daß die positiven Ionen beim Auftreffen auf die Kathode aus dieser Elektronen auslösen, und daß die Zahl der ausgelösten Elektronen mit zunehmender Feldstärke an der Oberfläche der Kathode zunimmt. Damit erklärt sich die an sich merkwürdige Tatsache, daß mit wachsendem Druck die positive Kurve immer stärker zu der negativen hin und über diese hinweg verschoben wird.

Bei den negativen Kurven fehlt der entsprechende Einfluß, da die Elektronen am äußeren Zylinder, an dessen Oberfläche ein sehr schwaches Feld herrscht, nur in geringer Zahl ausgelöst werden. Entscheidend werden die ausgelösten Elektronen erst in der Nähe des Durchbruchpotentials. Hier erzeugen sie durch Stoßionisation so viele positive Teilchen, daß diese, trotz des geringen Auslösungsvermögens, doch immer wieder die Zahl von Elektronen schaffen können, die zu ihrer Erzeugung aufgewendet worden waren.

Eine Erscheinung, die ebenfalls nicht auf Stoßionisation durch positive Teilchen, sondern nur auf Auslösung von Elektronen aus der Kathode zurückgeführt werden kann, zeigt sich, wenn der als Kathode dienende Draht während der Messung erhitzt wird. In diesem Falle wird allerdings der Kurvenverlauf dadurch erheblich beeinflußt, daß bei der Erwärmung des Drahtes auch die Luft in der Umgebung desselben erwärmt und verdünnt wird. Wir haben jedoch in den unter sonst gleichen Bedingungen gemessenen negativen Kurven ein bequemes Bezugssystem für die positiven Kurven. In Fig. 9 sehen wir die positive und die negative Kurve bei kaltem und geheiztem Draht (300°, bestimmt aus der Widerstandsänderung). Die negative Kurve I hat sich durch die Erwärmung etwas nach links verschoben (Kurve II). Diese Verschiebung ist allein auf die Luftverdünnung zurückzuführen. Die positive Kurve I hat sich viel weiter nach links verschoben (Kurve II). Während sie bei kaltem Draht zum größten Teil unterhalb der negativen Kurve verläuft, liegt sie bei erhitztem Draht vollständig oberhalb derselben. Wir können dies Ergebnis nur als Kathodeneinfluß deuten. Die nächstliegende Erklärung ist die, daß beim Auftreffen

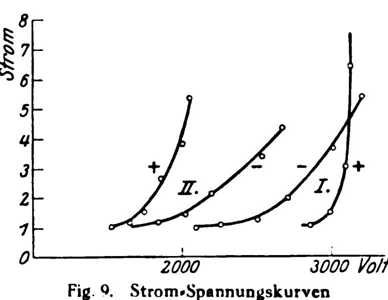


Fig. 9. Strom-Spannungskurven bei kaltem und erhitztem Draht.

I {− negative Kurve, + positive Kurve} bei kaltem Draht.
II {− negative Kurve, + positive Kurve} bei erhitztem Draht.

positiver Ionen eine warme Kathode leichter Elektronen abgibt als eine kalte. Wahrscheinlich spielt dabei eine teilweise Entgasung der Oberfläche die Hauptrolle. Man weiß ja aus Untersuchungen über den lichtelektrischen Effekt*, daß die Auslösung von Elektronen aus Metallen durch teilweise Entgasung außerordentlich begünstigt wird. Es ist möglich, daß das Auslösen von Elektronen durch positive Ionen mit dem lichtelektrischen Effekt in der Weise verwandt ist, daß das positive Ion bei der Neutralisation an der Kathode eine lichtelektrisch wirksame Strahlung aussendet. Derartige Vorstellungen werden von Taylor** vertreten, der neuerdings bei Edelgasentladungen Erscheinungen findet, die dem lichtelektrischen Effekt parallel verlaufen.

§ 6. **Bestimmung der Zahl der an der Kathode ausgelösten Elektronen.** Wir haben im vorigen Paragraphen gesehen, daß mit zunehmendem Gasdruck die aus der Kathode durch das Auftreffen der positiven Ionen ausgelösten Elektronen für den Verlauf der positiven Strom-Spannungskurve einen ausschlaggebenden Einfluß gewinnen. Das Versuchsmaterial erlaubt eine angenäherte Berechnung der Zahl $j$ von Elektronen, die im Mittel von einem positiven Ion aus der Kathode ausgelöst werden.

Das radioaktive Präparat möge $M_0$ Ionenpaare erzeugen. Die negativen Ionen bewegen sich auf den äußeren Zylinder zu, vermehren sich dabei aber nicht oder nur ganz unerheblich, da sie bis auf einen winzigen Bruchteil Strecken geringer Feldstärke durchlaufen. Die positiven Ionen aber bewegen sich auf den Draht zu und lösen an ihm $j\,M_0$ Elektronen los. Diese durchlaufen auf ihrem Wege zum äußeren Zylinder das starke Feld am Draht, und vermehren sich durch Stoßionisation auf den $m$-fachen Betrag. Hierbei werden wieder $j\,M_0\,(m-1)$ positive Ionen frei, die den Vorgang fortsetzen. Im ganzen bekommt man $M$ positive Ionen, wobei sich $M$ als Summenwert einer unendlichen geometrischen Reihe ergibt, und zwar:

$$M = M_0 + j\,M_0\,(m-1) + j^2 M_0\,(m-1)^2 + = \frac{M_0}{1-j\,(m-1)}. \quad (1)$$

Setzt man in dieser Gleichung für $M_0$ den Sättigungswert $S_0$ des Stromes, und für $M$ den bei einer bestimmten Spannung fließenden Strom $S$ ein, so ergibt Gleichung (1) die positive Strom-Spannungskurve. Auf der rechten Seite der Gleichung stehen die zunächst noch unbekannten

* Siehe zum Beispiel G. Wiedmann, Jahrbuch d. Rad. u. El. **19**, 112, 1923.
** J. Taylor, ZS. f. Phys. **45**, 620, 1927.



Funktionen $m$ und $j$. $m$ bedeutet die Zahl der negativen Teilchen, die den äußeren Zylinder erreichen, wenn ein Elektron den Draht verläßt. Wir können annehmen, daß sie gleich der Zahl der negativen Teilchen ist, die den Draht erreichen, wenn ein negatives Teilchen von außen auf den Draht sich bewegt. Diese Zahl ist aber aus der negativen Kurve ohne weiteres zu entnehmen; auch gilt sie für die Gleichung (5) des § 4. Die Gleichung (1) dieses Paragraphen, die Gleichung (5) des § 4, und die vorläufig noch unbekannte Funktion $j$ ergeben zusammen die positive Strom-Spannungskurve.

Tabelle 2.

Berechnung der Zahl $j$ für verschiedene Fälle.

| | $S/S_0$, der positiven Kurve entnommen | $m$, der negativen Kurve entnommen | $p$ Druck Atm. | $E$ Feldstärke an der Oberfläche des Drahtes kV/cm | $j$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 0,4 | 100 | 0,06 | 35 | 0,006 |
| 2 | 0,16 | 150 | 0,27 | 35,3 | 0,0056 |
| 3 | 0,69 | 8 | 0,54 | 78,5 | 0,044 |
| 4 | 0,41 | 16 | 0,65 | 80 | 0,04 |
| 5 | 0,12 | 11 | 1 | 101 | 0,088 |

Die Zahl $j$ müssen wir zunächst als abhängig von Druck, Beschaffenheit des Drahtes und der Feldstärke annehmen. Um einen Anhalt für den Verlauf der Funktion $j$ zu bekommen, bestimmen wir sie derart, daß die gemessenen positiven Kurven möglichst genau an die aus Gleichung (1) berechneten Kurven angeschlossen werden. Die Tabelle 2 zeigt einige für $j$ bestimmte Werte. Spalte 1 gibt den Wert $S/S_0 = M/M_0$ an, wie er den gemessenen positiven Kurven entnommen wird. Die Spalte 2 gibt den aus der negativen Kurve genommenen Wert $m$ an, die Spalte 3 gibt den Druck, und Spalte 4 gibt die an der Oberfläche des Drahtes herrschende Feldstärke an. In Spalte 5 endlich stehen die für $j$ aus Gleichung (1) errechneten Werte. Die Funktion $j$ scheint nur von der Feldstärke an der Oberfläche des Drahtes, nicht aber vom Druck und dem Verhältnis Feldstärke/Druck, d. h. der Geschwindigkeit der auftreffenden Ionen abzuhängen.

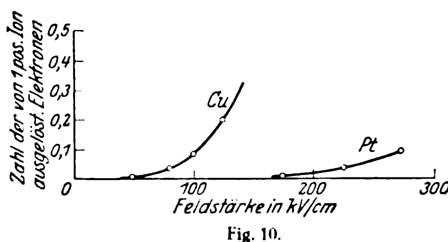



Fig. 10.
Zahl der von einem positiven Ion ausgelösten Elektronen, abhängig von der Feldstärke an der Oberfläche der Kathode (für Cu und Pt).

In Fig. 10 ist die Zahl $j$ als Funktion der Feldstärke für zwei verschiedene Materialien dargestellt. Mit Hilfe der in Fig. 9 angegebenen Werte lassen sich die positiven Strom-Spannungskurven aus Gleichung (1) unter Zuhilfenahme von Gleichung (5) des § 4 berechnen. Das Durchbruchpotential wird erreicht für $M/M_0 = \infty$, d. h. für $1 - j\,(m - 1) = 0$.

§ 7. **Einfluß von Wasser- und Gasniederschlägen auf den Elektroden.** Bei dem Versuch, die Stromspannungskurven auf noch höhere Drucke und Feldstärken auszudehnen, traten störende Nebeneffekte auf, die einer Klärung bedurften. Es zeigte sich nämlich, daß bei der Verwendung hoher Feldstärken am Draht auch ohne das radioaktive Präparat ein Strom durch das Gas hindurchging. In ungetrockneter Luft konnte man stets einen Strom bekommen, wenn die Feldstärke am Draht einen Wert von einigen 10000 Volt/cm überschritt. Steigerte man die Spannung weiter, so wuchs der Strom auch an, wie aus Fig. 11 ersichtlich, in der der selbständige Strom als Funktion der Spannung für verschiedene Drucke aufgetragen ist. Je höher die Drucke sind, desto niedriger ist die Feldstärke, bei der der selbständige Strom einsetzt. Unterhalb von einer Atmosphäre ist der Strom nicht zu messen, da bei den in Frage kommenden Feldstärken bereits die selbständige Entladung durch Stoßionisation eintritt.

Die Ionen, welche die Träger des beschriebenen Stromes sind, entstehen in einer Wasserhaut an der Oberfläche des inneren Zylinders. Dies geht daraus hervor, daß der Strom beim Erhitzen des Drahtes während der Messung sowie beim Trocknen der Kammer mit Na oder $P_2O_5$ verschwindet. Läßt man wieder Feuchtigkeit sich auf dem Draht niederschlagen, so tritt auch bald der selbständige Strom wieder auf. So zeigt Fig. 12 die Abhängigkeit der Stromstärke von der Zeit bei einer Feldstärke von etwa 160 kV/cm. Zur Zeit $t = 0$ war der Heizstrom ohne Änderung des Feldes abgestellt worden. Zunächst war keine Feuchtigkeit auf dem Draht vorhanden, und es floß auch kein Strom durch das Gas. Dann setzte aber allmählich der Strom wieder ein und erreichte, wie die Figur zeigt, im Verlauf von etwa 7 Minuten seinen normalen Wert. In dieser Zeit hat sich der Draht mit einer neuen Wasserhaut bedeckt.

Die Eigenschaften der Wasserhaut scheinen erheblich vom Druck abzuhängen. Wenn man nämlich den Druck plötzlich erhöht oder erniedrigt, die Spannung aber konstant an der Kammer liegen läßt, so ändert sich die Stromstärke. Die Änderung erfolgt jedoch nicht plötzlich,

sondern erst im Verlauf einiger Minuten, wahrscheinlich einer allmählichen Umbildung der Wasserhaut infolge der Druckänderung entsprechend. So zeigt Fig. 13 die Einstellung des neuen Stromes, wenn zur Zeit $t = 0$ der Druck bei konstanter Spannung plötzlich von 5 auf 4 Atm. herabgesetzt wurde.

Während der durch Feuchtigkeit erzeugte Strom durch Trocknen der Kammer oder durch Glühen des Drahtes während der Messung beseitigt werden konnte, trat bei einer Feldstärke von einigen 100 kV/cm am inneren Draht eine ähnliche Erscheinung ein, die sich nicht vertreiben

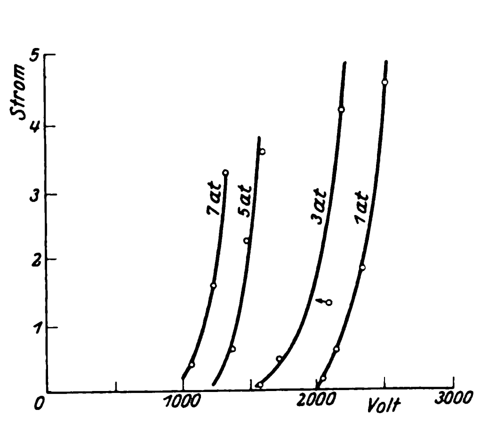



Fig. 11. Ströme, durch Feuchtigkeit verursacht. Drahtdicke 0,1 mm. 1 Stromeinheit = $1,2 \cdot 10^{-10}$ Amp.

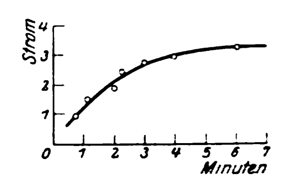



Fig. 12. Anstieg des Stromes nach Abstellen des Heizstromes. Druck: 2,5 Atm. Drahtdicke: 0,1 mm. Spannung: 4000 Volt.

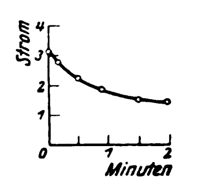



Fig. 13. Abfall des Stromes bei Druckermäßigung von 5 auf 4 Atm. Drahtdicke: 0,8 mm. Spannung: 3650 Volt.

ließ. Bei dieser Feldstärke gibt wahrscheinlich die Gasbeladung des Drahtes Ionen ab. Die Erscheinung setzte den Messungen der Stoßionisation bei höheren Drucken eine Grenze, da oberhalb von etwa 4 Atm. für Stoßionisationsmessungen Felder nötig sind, die den aus der Gasbeladung stammenden Strom in jedem Falle hervorrufen.

In Übereinstimmung mit diesen Beobachtungen stehen Versuche von Millikan und Shackelford*. Sie zeigten, daß Metallplatten, die nicht entgast waren, im Vakuum bei einem Felde von 150 bis 550 kV/cm an der Oberfläche Ladungen abgeben.

---

* R. A. Millikan und B. E. Shackelford, Phys. Rev. **15**, 239, 1920.

## Teil II.

## Kurzdauernde Entladungen oberhalb des Funkenpotentials.

§ 8. Ziel der Versuche. Im ersten Teil der Arbeit hatten wir die Entladung unterhalb des Durchbruchpotentials zwischen koaxialen Zylindern untersucht. Die Unterschiede, die sich zwischen den unter variierten Druck- und Feldbedingungen gemessenen Strom-Spannungskurven ergaben, hatten hierbei zu der Auffassung geführt, daß die entscheidende Rolle der positiven Ionen bei der Elektrizitätsleitung durch Luft darin liegt, daß sie Elektronen aus den Elektroden, auf die sie auftreffen, auslösen. Es sollen Versuche ganz anderer Art beschrieben werden, die ebenfalls zeigen, daß die ionisierende Wirkung der positiven Teilchen gegenüber dem Auslösungseffekt verschwindet.

Denken wir uns zwei koaxiale Zylinder, von denen der äußere negativ geladen ist, sodaß die im Gasraum vorhandenen negativen Ionen an den inneren Zylinder, einen sehr dünnen Draht, gezogen werden. Die Spannung liege oberhalb des Durchbruchpotentials. Die negativen Teilchen vermehren sich auf ihrem Wege zum inneren Zylinder in dessen Nähe durch Stoßionisation, wobei eine Anzahl positiver Ionen entsteht. Diese positiven Ionen reichen beim Durchbruchpotential gerade dazu aus, die negativen Teilchen zu regenerieren, die an ihrer Erzeugung beteiligt waren. Da die verwendete Spannung aber sogar oberhalb des Durchbruchpotentials liegen soll, wird die Zahl der entstehenden positiven Ionen noch größer sein, so daß also auch die von diesen erzeugte zweite Generation negativer Teilchen zahlreicher wird. Der zeitliche Abstand zweier Generationen ist nun verschieden, je nachdem, ob die positiven Ionen im Gas durch Stoß ionisieren (Gasionisation), oder ob sie erst an die Kathode, d. h. den äußeren Zylinder wandern müssen, um dort die zweite Generation negativer Teilchen loszulösen (Wandionisation). Man kann leicht die Feldverteilung so einrichten, daß im Falle von Gasionisation die Generationen tausendmal schneller einander folgen müssen als im Falle von Wandionisation.

Nun soll die Spannung nur so lange an der Kammer liegen, daß sich im ersten Falle, d. h. bei Gasionisation, etwa 1000 Generationen ausbilden können, dagegen im zweiten Falle, d. h. bei Wandionisation, die zweite Generation gar nicht mehr zustande kommt. Im ersten Falle müßte man also erwarten, daß in der kurzen Zeit, während der die Spannung an der Kammer liegt, die Elektrizitätsmenge $A \cdot q^{1000}$ an den

inneren Zylinder übergeht, wobei $A$ die Stärke der ersten Generation ist, und $q$ das Verhältnis der Stärke zweier aufeinanderfolgender Generationen bedeutet. Für das Durchbruchpotential ist $q = 1$, für die verwendete höhere Spannung ist $q > 1$. Der Wert $A \cdot q^{1000}$ wird also im vorliegenden Falle einen außerordentlich hohen Wert erreichen. In Wirklichkeit muß die übergehende Elektrizitätsmenge erheblich hinter diesem Wert zurückbleiben, da Raumladungen und die Leistungsfähigkeit der Spannungsquelle ein allzu großes Anwachsen des Stromes verhindern. Es wird in allerkürzester Zeit ein konstanter Stromwert erreicht sein, unabhängig davon, wie groß die Stärke der ersten Generation war.

Nimmt man den zweiten Fall, nämlich die Wandionisation an, so wird nur die erste Generation negativer Ionen und die von ihnen direkt durch Stoßionisation erzeugten negativen an den Draht kommen. In diesem Falle ist die übergegangene Elektrizitätsmenge proportional der Primärintensität, also gleich $A \cdot m$. Legt man nun aber die Spannung so lange an, daß sich auch bei Wandionisation mehrere Generationen ausbilden müssen, so wird auch hier der Einfluß der Primärintensität verschwinden, und die übergehende Elektrizitätsmenge wird unabhängig von der Primärintensität sein.

Der Versuch verläuft folgendermaßen: In der Ionisationskammer wird durch ein radioaktives Präparat, dessen Abstand verschieden groß gewählt werden kann, eine bestimmte Primärionisation erzeugt, deren Stärke durch Messung des Sättigungsstromes bestimmt werden kann. Dann wird eine Spannung oberhalb des Durchbruchpotentials an die Kammer gelegt, und zwar einmal für eine Zeit, die kleiner ist als die Wanderungszeit eines positiven Ions vom Draht an den äußeren Zylinder, und das andere Mal für eine Zeit, die ein Vielfaches dieser Wanderungszeit beträgt. Die übergehenden Elektrizitätsmengen werden gemessen, und es wird festgestellt, ob bei den kurzen Zeiten Proportionalität mit der Primärionisation, bei längeren Zeiten dagegen Konstanz der übergehenden Elektrizitätsmenge besteht.

Wesentlich anders liegen die Verhältnisse bei umgekehrter Feldrichtung, wenn der Draht negativ geladen ist. Hier ionisieren, gleichgültig, ob man für die positiven Ionen Gas- oder Wandionisation annimmt, die Ionen beiden Vorzeichens in unmittelbarer Nähe des Drahtes. Die Generationenfolge wird so schnell sein, daß sich schon nach den kleinsten Zeiten (Größenordnung $10^{-6}$ sec, wie aus einer Überschlagsrechnung folgt) Unabhängigkeit von der Primärintensität zeigen muß.

Da es unmöglich ist, für die erforderlichen kurzen Zeiten von $10^{-6}$ sec ab konstante Spannungen an die Kammer zu legen, wurde ein Kondensator auf eine Spannung oberhalb des Durchbruchpotentials aufgeladen, und dann gleichzeitig mit Kammer und einem zur Erde ableitenden Widerstand verbunden. Hierdurch wurde erreicht, daß eine, wenn auch nicht konstante Spannung oberhalb des Durchbruchpotentials für kurze Zeit an der Kammer lag. Alle Überlegungen dieses Paragraphen behalten jedoch ihre Gültigkeit.

§ 9. Versuchsanordnung. Ein Kondensator $K$ von $^1/_{20}\,\mu$F war durch einen Schalter $S$ mit dem äußeren Zylinder der in § 2 beschriebenen Ionisationskammer I (für tiefe Drucke) verbunden, sowie mit einem zur Erde führenden Widerstand $W$ (Fig. 14). Um Schwingungen (die übrigens das Prinzip des Versuches nicht stören würden) zu dämpfen, war zwischen Ionisationskammer und Kondensator ein induktionsfreier

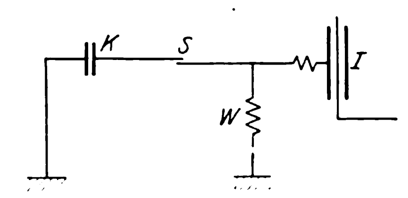



Fig. 14. Schaltschema.

Widerstand von 40 Ohm eingeschaltet. Der zur Erde führende Widerstand war ein Wasserwiderstand von 3000 bzw. 980 000 Ohm. Der Schalter sollte einen möglichst schnellen Kontakt geben. Die beiden Kontaktpole waren federnd gegeneinander gepreßt. Das Öffnen geschah durch Zwischenschieben einer dünnen Glimmerfolie, das Schließen durch schnelles Herausziehen derselben.

Die Messung der übergehenden Elektrizitätsmengen wurde mit dem in § 2 erwähnten Quadrantelektrometer ausgeführt. Die Empfindlichkeit betrug $10^{-12}$ Coulomb/sec.

Die Primärionisation wurde durch ein radioaktives Präpararat von 2 mg Radiumäquivalent erzeugt. Um Ionenhäufung zu vermeiden, wurde der äußere Zylinder dauernd auf 4 Volt Spannung gegen den inneren gehalten.

§ 10. Ergebnisse. Wie in § 8 auseinandergesetzt wurde, laufen die Versuche darauf hinaus, bei negativen Spannungen, die für kurze Zeit an den äußeren Zylinder gelegt werden, die übergehende Elektrizitätsmenge

zu messen. Die Zeiten sollten einmal kleiner sein als die Zeiten, die das positive Ion benötigt, um vom Draht an den äußeren Zylinder zu gelangen. das andere Mal sollten sie größer sein. Im ersten Falle sollte gezeigt werden, daß die übergehenden Elektrizitätsmengen proportional der Primärintensität waren, im zweiten Falle, bei längeren Zeiten. sollten sie unabhängig von derselben werden. Bei positiver Aufladung des äußeren Zylinders sollte in jedem Falle Unabhängigkeit von der Primärintensität bestehen.

Die Versuche wurden bei verschiedenen Drahtdicken und verschiedenen Drucken ausgeführt. Zuerst wurden die Durchbruchpotentiale für beide Feldrichtungen durch langsame Steigerung der Spannung ermittelt. Dann wurden nach der beschriebenen Methode die Spannungen oberhalb des Durchbruchpotentials an die Kammer gelegt.

Tabelle 3. Übergehende Elektrizitätsmengen bei kurzdauernden Spannungen oberhalb des Funkenpotentials.

| Versuch a: | Versuch b: | Versuch c: |
|---|---|---|
| $p = 1$ Atm. | $p = 1$ Atm. | $p = 0{,}2$ Atm. |
| $W = 3000$ Ohm | $W = 980\,000$ Ohm | $W = 3000$ Ohm |
| Drahtdicke 0,022 mm | Drahtdicke 0,022 mm | Drahtdicke 0.1 mm |
| Durchbruchpotential: | Durchbruchpotential: | Durchbruchpotential: |
| + 2320 Volt | + 2320 Volt | + 2400 Volt |
| — 2620 Volt | — 2620 Volt | — 2300 Volt |

| | Anfangsspannung | Zeit, in der die Spannung oberhalb des Durchbruchpotentials lag | Wanderungszeit des positiven Ions an dem äußeren Zylinder | Übergehende Elektrizitätsmenge bei den Primarintensitäten | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | sec | sec | 150 | 16 | 1 |
| a | — 3200 | $3{,}12 \cdot 10^{-5}$ | $57 \cdot 10^{-4}$ | 9,4 | 0,9 | < 0,5 |
| a | — 3400 | 4 | 55 | 19,8 | 1,9 | < 0,5 |
| a | — 3800 | 5,6 | 51 | 35 | 5 | < 0,5 |
| a | — 4000 | 6,4 | 49 | 41 | 8 | < 0,5 |
| a | — 4600 | 8,8 | 42 | ? | 50 | 3,7 |
| a | + 3400 | 5,7 | — | 130 | 131 | < 0,5 |
| a | + 4000 | 8 | — | 180 | 176 | 180 |
| b | — 3400 | $1{,}32 \cdot 10^{-3}$ | $55 \cdot 10^{-4}$ | 101 | 101 | — |
| b | — 4000 | 2,08 | 49 | 441 | 410 | 380 |
| b | + 4000 | 2,6 | — | 560 | 530 | 540 |
| c | — 2350 | $3 \cdot 10^{-6}$ | $11{,}5 \cdot 10^{-4}$ | 42 | 5 | 0,5 |
| c | — 2400 | 5,9 | 11,7 | 95 | 12 | 0,9 |
| c | — 2450 | 9,8 | 11,9 | 218 | 25 | 1,2 |
| c | — 2500 | 12,8 | 12,1 | 302 | 46 | 3 |
| c | + 2400 | 0 | — | 0 | 0 | 0 |
| c | + 2500 | 5,9 | — | 500 | 500 | 470 |

Tabelle 3 zeigt die in den verschiedenen Fällen übergehenden Elektrizitätsmengen. Spalte 1 gibt die zu Anfang an die Kammer gelegte Spannung an, Spalte 2 die Zeit, in der die Spannung oberhalb des Durchbruchpotentials lag. Spalte 3 gibt die Zeit an, die das positive Ion zur Wanderung vom inneren an den äußeren Zylinder gebraucht. Sie wurde errechnet aus der Beweglichkeit des positiven Ions bei Atmosphärendruck, die von Zeleny mit $1{,}38 \frac{\mathrm{cm}}{\mathrm{sec}} \Big/ \frac{\mathrm{Volt}}{\mathrm{cm}}$ angegeben wird. Spalte 4 a, b, c zeigen die Elektrizitätsmengen, die bei verschiedenen Primärintensitäten übergehen. Wir sehen, daß bei negativem Potential des äußeren Zylinders für Zeiten, die kleiner sind als die Wanderungszeit des positiven Ions, annähernde Proportionalität zwischen Elektrizitätsmenge und Primärionisation besteht. Für positive Aufladung des äußeren Zylinders, sowie für länger dauernde negative Aufladung des äußeren Zylinders zeigt sich Unabhängigkeit von der Primärionisation. Wir hatten gezeigt, daß dies Ergebnis zu erwarten ist, wenn die positiven Ionen durch Wandionisation an der Entladung beteiligt sind. Die Tatsache, daß die Erscheinungen sich weit über das Durchbruchpotential hinaus verfolgen lassen, führen zu dem Schluß, das die Gasionisation durch positive Ionen um Größenordnungen hinter der Wandionisation zurückbleibt.

§ 11. Zusammenfassung. Es wurde die unselbständige Entladung in Nähe des Durchbruchpotentials zwischen koaxialen Zylindern von dem Gesichtspunkt aus untersucht, die Rolle der positiven Ionen zu klären. Der Verlauf der Strom-Spannungskurven, der bisher nur bei Drucken von einigen Millimetern bekannt war, wurde bis zu 4 Atmosphären verfolgt. Es wurde dabei für die negativen Teilchen die Townsendsche Beziehung bestätigt, daß die Ionisierungszahl proportional dem Druck und einer Funktion des Verhältnisses Feldstärke/Druck ist. Dagegen wurde gefunden, daß die Wirksamkeit der positiven Ionen nur von der Stärke des an der Kathode herrschenden Feldes und der Beschaffenheit der Kathode abhängt. Hieraus wurde geschlossen, daß die positiven Teilchen an der Kathode Elektronen auslösen, und daß diese Wirkung entscheidend ist gegenüber einer etwa vorhandenen Stoßionisation durch positive Teilchen.

Beim Überschreiten einer bestimmten Grenze der Feldstärke am inneren Zylinder zeigten sich Ionenströme, die von der Metalloberfläche abgegeben wurden. Diese Grenze lag für nicht getrocknete Elektroden bei einigen 10 000 Volt/cm, bei trockenen Elektroden bei einigen 100 000 Volt/cm.

Es wird gezeigt, daß sich das Einsetzen der selbständigen Entladung verschieden abspielen muß, je nachdem die Wirksamkeit der positiven Ionen darin besteht, daß sie im Gase durch Stoß ionisieren oder an der Kathode Elektronen auslösen. Das zur Entscheidung durchgeführte Experiment zeigt, daß die letztere Annahme der Wirklichkeit entspricht.

Die experimentellen Untersuchungen zu der vorliegenden Arbeit wurden in der Zeit von Januar 1926 bis November 1927 im Physikalischen Institut der Universität Kiel ausgeführt.

Es sei mir gestattet, Herrn Professor Dr. H. Geiger für die Anregung zu der vorliegenden Arbeit, sein ständiges Interesse und seine liebenswürdige Hilfe meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen. Ferner möchte ich Herrn Professor Dr. W. Kossel für eine Reihe wertvoller Ratschläge und Anregungen danken.

Kiel, Physikalisches Institut, Januar 1928.

# Neue Untersuchungen über die durchdringende Hesssche Strahlung.

Von **E. Steinke** in Königsberg i. Pr.

Mit 25 Abbildungen. (Eingegangen am 23. März 1928.)

Es werden mit einer neuen Hochdruckionisationsapparatur, deren sehr kleiner Eigengang durch Messungen unter 1000 m Gestein zu nur 0,2 $J$ festgestellt werden konnte, Intensitäts-, Absorptions- und Richtungsmessungen in Höhen bis zu 2500 m ausgeführt. Aus diesen und früheren Untersuchungen im Meeresniveau mit sehr starken Bleipanzern folgt, daß die durchdringende Strahlung inhomogen ist. Dem kleinsten bisher gemessenen Absorptionskoeffizienten von $\mu_{Pb} = 0{,}0042\ cm^{-1}$ entspricht eine Strahlung, die rund 100 mal durchdringender ist als die normale Radiumstrahlung. Die zugehörige Wellenlänge läßt sich zu 0,07 X-E. schätzen, was einem Energieniveau von 177 Millionen Volt entsprechen würde. Ihre Energie kommt dann bereits in die Größenordnung der bei Verwandlung von Materie in Energie theoretisch freiwerdenden Mengen. In größerer Höhe ist die Strahlung wesentlich weiter (mittleres $\mu_{Pb} = 0{,}018$ bis $0{,}025\ cm^{-1}$). Ein großer Teil der Ionisation wird durch noch erheblich weichere Streustrahlung hervorgerufen, die bei verschiedenen Absorptionsmedien variiert und dadurch die Messungen der Absorptionskoeffizienten leicht fälschen kann. Es wird der Nachweis erbracht, daß die Strahlung auch noch in Eisen merkliche Streustrahlung auslöst. — Die Richtungs- und Absorptionsmessungen gestatten eine einwandfreie Trennung der Hessschen von der Umgebungsstrahlung. Sie geben für die Richtungsverteilung der ersteren etwa solche Werte, wie sie sich aus der Annahme einer von allen Seiten aus dem Kosmos kommenden Strahlung unter Berücksichtigung der Absorption in den verschieden langen Luftwegen mit Hilfe eines mittleren Absorptionskoeffizienten errechnen lassen. Abweichungen hiervon deuten auf die Inhomogenität der Strahlung. — Mit allem Vorbehalt wird der Versuch einer Zerlegung der durchdringenden Strahlung in zwei Komponenten durchgeführt. — Informatorische Schwankungsmessungen in 2500 m Höhe unter Ausschluß der Erdstrahlung, jedoch mit fast der gesamten Intensität der durchdringenden Strahlung, ergeben von Tag zu Tag stark wechselnde Schwankungen (Extremdifferenzen 0,8 bis 4,2 %), welche aber im Mittel um ein Vielfaches kleiner sind als die von anderen Autoren in etwa gleicher Höhe gemessenen. — Auf Schwierigkeiten bei der Deutung des Barometereffektes wird hingewiesen.

Inhaltsübersicht: 

## A. Einleitung.

§ 1. Ziele der Arbeit. Vor einiger Zeit habe ich in der Zeitschrift für Physik eine Arbeit veröffentlicht*, welche sich mit der Untersuchung der durchdringenden Strahlung im Meeresniveau beschäftigte. Im folgenden soll über die Fortführung dieser Versuche mit verbesserter Anordnung und unter Ausdehnung auf größere Höhen berichtet werden.

Die damaligen Untersuchungen hatten eine ganze Reihe von Fragen erst vorläufig lösen können. Der „Eigengang" der Apparatur war nur hinter einer Erdabschirmung von etwa 1,3 m Bleiäquivalent bestimmt worden, wobei es ungeklärt blieb, ob nicht bei stärkerer Abschirmung die Ionisation noch weiter abgenommen hätte, eine Annahme, für welche damals nur Wahrscheinlichkeitsgründe angeführt werden konnten, die durch die weiter unten zu besprechenden neuen Restgangsmessungen indessen bestätigt wurden. Die Richtungsverteilung der kosmischen Strahlung konnte im Meeresniveau nur sehr roh bestimmt werden, so daß es wünschenswert schien, diese Messungen durch weitere Beobachtungen in größeren Höhen zu ergänzen. Auch sollte versucht werden, die Fragen der Absorption und Streuung der durchdringenden Strahlung einer Klärung näherzubringen und so die Gegensätze zu überbrücken, die bisher zwischen den Arbeiten der verschiedenen Autoren klafften. Die damals im Meeresniveau eingehend behandelte Frage nach der Schwankung der Hessschen Strahlung sollte dagegen nur informatorisch behandelt werden, da hierzu im hiesigen Institut von Professor G. Hoffmann noch weitere, wesentlich genauere Apparaturen geschaffen und in Benutzung genommen worden waren.

Als Beobachtungsstationen wurden auf Grund einer Einladung des Forschungsinstituts Davos und speziell von Prof. Dorno das Physikalisch-meteorologische Observatorium Davos (1600 m) und späterhin seine Zweigstation Muottas Muraigl (2500 m) gewählt.

## B. Beschreibung der Apparate und Eichungen.

§ 2. Apparatbeschreibung. Die Apparatur (Fig. 1) bestand aus einer Spezialionisationskammer mit angebautem Elektrometer. Der elektrometrische Teil war derselbe wie bei der früher benutzten Anordnung (Wulfsches Einfadenelektrometer $E$ mit angebauter Registriervorrichtung $R$). Dagegen wurde die Ionisationskammer gänzlich umgebaut und

* E. Steinke, ZS. f. Phys. 42, 570, 1927.

bildete im wesentlichen eine verkleinerte Nachbildung des großen von G. Hoffmann gebauten Hochdruckionisationsgefäßes*. Die ständige Fühlungnahme mit Prof. Hoffmann ermöglichte es, die Erfahrungen, die bisher mit Konstruktion, Bau und Benutzung der großen Apparatur gemacht worden waren, für diese Apparatur voll und ganz auszunutzen.

Der von den Mannesmannwerken Düsseldorf gelieferte Stahlbehälter von 4 bis 8 mm Wandstärke und etwa $2^1/_2$ l Inhalt wurde mit Kohlensäure von solchem Druck beschickt, daß das Gas die 45fache Dichte als bei Normaldruck hatte. Der Druck konnte durch ein Präzisionsmanometer von Schäffer und Budenberg gemessen werden. Im übrigen gelang es, die Dichtigkeit der Apparatur (die Dichtung erfolgte durch einen in eine Nute eingelegten Bleiring, die Verschraubung durch Flansch und Gegenflansch mit 10 Stahlbolzen) so gut zu gestalten, daß innerhalb mehrerer Wochen ein Verlust von Kohlensäure nicht festgestellt werden konnte. (Ablesegenauigkeit 0,1 kg/cm² bei 35 bis 40 Atmosphären Betriebsdruck.) In dem Gasvolumen war zur Vermeidung der Wandstrahlung durch ein Drahtgitter mit Fortsätzen nach dem Innern ein Ionisationsraum von 1725 cm³ Größe abgegrenzt, in dem ein tannenbaumähnliches Drahtgebilde (siehe Fig. 1) als Auffänger diente. Die relativ große Kapazität von Drahtgitter gegen Auffänger wurde im Interesse einer trotz des dichten Gases möglichst vollständigen Sättigung in Kauf genommen.

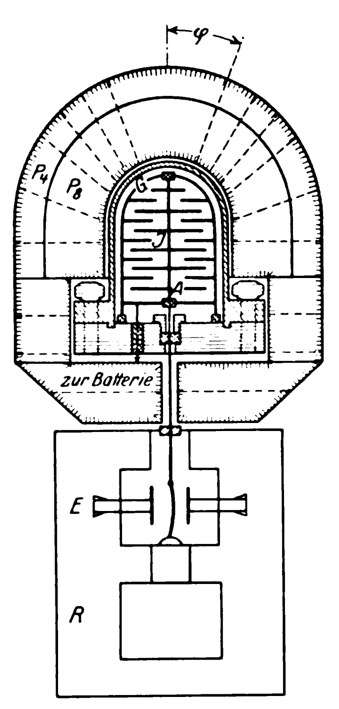



Fig. 1. Hochdruckionisationsgefäß $J$ mit Drahtgitter $G$ und Auffänger $A$. Darum 12 cm Fe-Panzer ($P_4$, $P_8$), darunter Wulfsches Eintadenelektrometer $E$ mit Registriervorrichtung $R$.

Da die elektrometrische Anordnung im wesentlichen die alte geblieben war, kann auf das damalige Schaltungsschema verwiesen werden. Zwei kleine Akkumulatorenbatterien von je 120 Volt dienten als Hilfsspannung für das Einfadenelektrometer; die eine von ihnen lieferte außerdem die Spannung für das Drahtgitter. Bei den in Frage kommenden

* G. Hoffmann, ZS. f. Phys. 42, 565, 1927.

schwachen Strömen genügte diese Spannung völlig zur Sättigung, wie Versuche zeigten. (Eine Erhöhung von 60 auf 120 Volt rief keine meßbare Vergrößerung des von der durchdringenden Strahlung hervorgerufenen Ionisationsstromes hervor.) Auch für automatische Registrierung der Aufladungen mit Uhrschaltung war alles vorgesehen. Bei visueller Beobachtung wurde meist die Aufladezeit für die Wanderung des Fadens von — 0,4 bis + 0,4 Volt gemessen (etwa 40 Skalenteile). Die negative Vorspannung erhielt der Faden vor jeder Messung von einem Spannungsteiler, der gleich zur Eichung benutzt wurde. Sie diente dazu, den Isolator zu entlasten und etwaige Ladungverluste durch Isolationsfehler nach Möglichkeit zu kompensieren.

Das Ionisationsgefäß $J$ konnte von allen Seiten mit einem 12 cm starken Eisenpanzer umgeben werden, wobei die Verbindung mit dem Elektrometer und die Druck- und Spannungszuführungen durch den unteren Teil des Panzers hindurchführten. Der Panzer hatte den Zweck, die Umgebungsstrahlung so gut wie völlig zu absorbieren, und sollte die Möglichkeit geben, die ankommende Strahlung, so weit sie sich in den 12 cm Eisen absorbieren ließ, in jeder Richtung nach ihrer Intensität und Absorbierkeit zu analysieren. Er bestand deshalb aus zwei selbständigen ineinander passenden Panzern von 4 und 8 cm Dicke; beide waren so zerschnitten, daß sie nach Herausnahme der betreffenden kegelförmigen Stücke immer größer werdende konzentrische Teile des Himmels um den Zenit herum in die Ionisationskammer einstrahlen ließen. Da die einzelnen Panzerstücke sauber abgedreht zusammen passen mußten, wurde der bequemen Bearbeitung wegen Eisen gewählt.

Der große Vorteil der Hochdruckapparatur — bei derselben elektrischen Genauigkeit wie eine viel umfangreichere Normaldruckionisationskammer — zeigte sich hierbei schon in der relativ geringen benötigten Panzermenge.

§ 3. Eichungen. Zur elektrischen Eichung der Apparatur wurde mit Hilfe eines Wulfschen Zylinderkondensators die Kapazität der Gesamtanordnung bestimmt. Hierzu wurde zunächst entsprechend der Hilfsschaltung $a$ (Fig. 2) mit Hilfe des Spannungsteilers $P$ an das Drahtgitter eine Spannung $V_G$ gelegt, wobei der Influenzausschlag des Elektrometers einer Spannung $V_E$ entsprach. Dann war die influenzierte Elektrizitätsmenge

$$Q = (V_G - V_E) \,.\, C_G = V_E \,.\, C_E$$

oder

$$(C_G + C_E)/C_G = V_G/V_E.$$

Es ergab sich $V_G/V_E = 2{,}03$, also $C_{\mathrm{Gesamt}} = 2{,}03 \,.\, C_{\mathrm{Gitter}}$.

Zur absoluten Bestimmung der Gitterkapazität $C_{\text{Gitter}}$ diente die Hilfsschaltung *b*. Das Elektrometer mußte spannungsfrei bleiben, wenn die Brücke entsprechend den beiden Kapazitäten, der gesuchten Gitterkapazität und der des als Normal dienenden Wulfschen Zylinderkondensators ($C_{\text{Wulf}} = 22{,}6$ cm) abgeglichen war. Dies war der Fall, wenn $\frac{W_1}{W_2} = \frac{851{,}0}{1000{,}0}$. Daraus ergab sich $C_{\text{Gitter}} = 19{,}2$ cm und endlich $C_{\text{Gesamt}} = 2{,}03 \,.\, 19{,}2 = 39{,}0$ cm.

Aus dieser Größe der Kapazität, dem gemessenen wirksamen Volumen der Ionisationskammer (1725 cm³) und der Gasdichte (die 45fache gegenüber der bei Normaldruck, wozu bei 20° C 37,2 kg Überdruck erforderlich waren) ließ sich errechnen, daß eine Strahlung von der Stärke 1 $J$ eine Aufladung von 25,6 mV/min. geben müßte, wenn die Ionisierung in dem Gefäß proportional der Gasdichte anstieg. Das war aber nicht der Fall (Fig. 3);

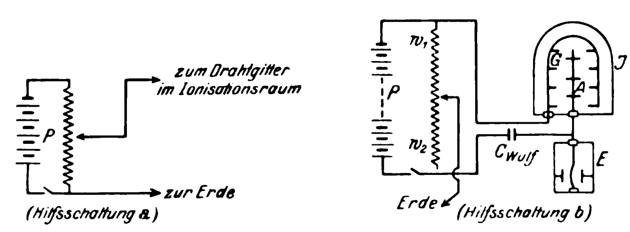



Fig. 2. Hilfsschaltungen zur Eichung.

die Kurve (aufgenommen mit 0,936 mg Ra unmittelbar auf dem 12 cm Fe-Panzer liegend) stieg bedeutend langsamer an, wahrscheinlich weil von der primären Strahlung in der Wand ausgelöste weiche Sekundärstrahlen mit wachsendem Druck mehr und mehr absorbiert wurden, ein Vorgang, der aber erst noch eingehender Untersuchungen bedarf*. Für den hier in Frage kommenden Zweck genügte es, das Verhältnis der Ionisationen bei Atmosphärendruck — also Normaldichte — und bei der 45mal größeren Arbeitsdichte zu kennen. Daraus ergab sich, daß die Ionisation bei $\delta = 45\, \delta_{\text{norm}}$ nur 28 % des Wertes betrug, den sie bei proportional mit der Dichte wachsender Ionisation nach ihren Anfangswerten erreicht haben würde. Statt der oben errechneten 25,6 mV/min für 1 $J$ waren also nur 7,2 mV/min zu erwarten, was umgekehrt 0,139 $J$ für 1 mV/min entsprach. — Eine Eichung mit einem Radiumpräparat von 0,936 mg in 159 cm mittlerem Abstand ergab dagegen unter Berücksichtigung einer

* Siehe darüber K. M. Downey, Phys. Rev. **16**, 420, 1920 und **20**, 186 1922; ebenda H. F. Fruth **22**, 109, 1923.

Es wird gezeigt, daß sich das Einsetzen der selbständigen Entladung verschieden abspielen muß, je nachdem die Wirksamkeit der positiven Ionen darin besteht, daß sie im Gase durch Stoß ionisieren oder an der Kathode Elektronen auslösen. Das zur Entscheidung durchgeführte Experiment zeigt, daß die letztere Annahme der Wirklichkeit entspricht.

Die experimentellen Untersuchungen zu der vorliegenden Arbeit wurden in der Zeit von Januar 1926 bis November 1927 im Physikalischen Institut der Universität Kiel ausgeführt.

Es sei mir gestattet, Herrn Professor Dr. H. Geiger für die Anregung zu der vorliegenden Arbeit, sein ständiges Interesse und seine liebenswürdige Hilfe meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen. Ferner möchte ich Herrn Professor Dr. W. Kossel für eine Reihe wertvoller Ratschläge und Anregungen danken.

Kiel, Physikalisches Institut, Januar 1928.

# Neue Untersuchungen über die durchdringende Hesssche Strahlung.

Von **E. Steinke** in Königsberg i. Pr.

Mit 25 Abbildungen. (Eingegangen am 23. März 1928.)

Es werden mit einer neuen Hochdruckionisationsapparatur, deren sehr kleiner Eigengang durch Messungen unter 1000 m Gestein zu nur 0,2 $J$ festgestellt werden konnte, Intensitäts-, Absorptions- und Richtungsmessungen in Höhen bis zu 2500 m ausgeführt. Aus diesen und früheren Untersuchungen im Meeresniveau mit sehr starken Bleipanzern folgt, daß die durchdringende Strahlung inhomogen ist. Dem kleinsten bisher gemessenen Absorptionskoeffizienten von $\mu_{Pb} = 0{,}0042\ cm^{-1}$ entspricht eine Strahlung, die rund 100 mal durchdringender ist als die normale Radiumstrahlung. Die zugehörige Wellenlänge läßt sich zu 0,07 X-E. schätzen, was einem Energieniveau von 177 Millionen Volt entsprechen würde. Ihre Energie kommt dann bereits in die Größenordnung der bei Verwandlung von Materie in Energie theoretisch freiwerdenden Mengen. In größerer Höhe ist die Strahlung wesentlich weiter (mittleres $\mu_{Pb} = 0{,}018$ bis $0{,}025\ cm^{-1}$). Ein großer Teil der Ionisation wird durch noch erheblich weichere Streustrahlung hervorgerufen, die bei verschiedenen Absorptionsmedien variiert und dadurch die Messungen der Absorptionskoeffizienten leicht fälschen kann. Es wird der Nachweis erbracht, daß die Strahlung auch noch in Eisen merkliche Streustrahlung auslöst. — Die Richtungs- und Absorptionsmessungen gestatten eine einwandfreie Trennung der Hessschen von der Umgebungsstrahlung. Sie geben für die Richtungsverteilung der ersteren etwa solche Werte, wie sie sich aus der Annahme einer von allen Seiten aus dem Kosmos kommenden Strahlung unter Berücksichtigung der Absorption in den verschieden langen Luftwegen mit Hilfe eines mittleren Absorptionskoeffizienten errechnen lassen. Abweichungen hiervon deuten auf die Inhomogenität der Strahlung. — Mit allem Vorbehalt wird der Versuch einer Zerlegung der durchdringenden Strahlung in zwei Komponenten durchgeführt. — Informatorische Schwankungsmessungen in 2500 m Höhe unter Ausschluß der Erdstrahlung, jedoch mit fast der gesamten Intensität der durchdringenden Strahlung, ergeben von Tag zu Tag stark wechselnde Schwankungen (Extremdifferenzen 0,8 bis 4,2 %), welche aber im Mittel um ein Vielfaches kleiner sind als die von anderen Autoren in etwa gleicher Höhe gemessenen. — Auf Schwierigkeiten bei der Deutung des Barometereffektes wird hingewiesen.

## A. Einleitung.

§ 1. Ziele der Arbeit. Vor einiger Zeit habe ich in der Zeitschrift für Physik eine Arbeit veröffentlicht*, welche sich mit der Untersuchung der durchdringenden Strahlung im Meeresniveau beschäftigte. Im folgenden soll über die Fortführung dieser Versuche mit verbesserter Anordnung und unter Ausdehnung auf größere Höhen berichtet werden.

Die damaligen Untersuchungen hatten eine ganze Reihe von Fragen erst vorläufig lösen können. Der „Eigengang" der Apparatur war nur hinter einer Erdabschirmung von etwa 1,3 m Bleiäquivalent bestimmt worden, wobei es ungeklärt blieb, ob nicht bei stärkerer Abschirmung die Ionisation noch weiter abgenommen hätte, eine Annahme, für welche damals nur Wahrscheinlichkeitsgründe angeführt werden konnten, die durch die weiter unten zu besprechenden neuen Restgangsmessungen indessen bestätigt wurden. Die Richtungsverteilung der kosmischen Strahlung konnte im Meeresniveau nur sehr roh bestimmt werden, so daß es wünschenswert schien, diese Messungen durch weitere Beobachtungen in größeren Höhen zu ergänzen. Auch sollte versucht werden, die Fragen der Absorption und Streuung der durchdringenden Strahlung einer Klärung näherzubringen und so die Gegensätze zu überbrücken, die bisher zwischen den Arbeiten der verschiedenen Autoren klafften. Die damals im Meeresniveau eingehend behandelte Frage nach der Schwankung der Hessschen Strahlung sollte dagegen nur informatorisch behandelt werden, da hierzu im hiesigen Institut von Professor G. Hoffmann noch weitere, wesentlich genauere Apparaturen geschaffen und in Benutzung genommen worden waren.

Als Beobachtungsstationen wurden auf Grund einer Einladung des Forschungsinstituts Davos und speziell von Prof. Dorno das Physikalisch-meteorologische Observatorium Davos (1600 m) und späterhin seine Zweigstation Muottas Muraigl (2500 m) gewählt.

## B. Beschreibung der Apparate und Eichungen.

§ 2. Apparatbeschreibung. Die Apparatur (Fig. 1) bestand aus einer Spezialionisationskammer mit angebautem Elektrometer. Der elektrometrische Teil war derselbe wie bei der früher benutzten Anordnung (Wulfsches Einfadenelektrometer $E$ mit angebauter Registriervorrichtung $R$). Dagegen wurde die Ionisationskammer gänzlich umgebaut und

* E. Steinke, ZS. f. Phys. 42, 570, 1927.

bildete im wesentlichen eine verkleinerte Nachbildung des großen von G. Hoffmann gebauten Hochdruckionisationsgefäßes*. Die ständige Fühlungnahme mit Prof. Hoffmann ermöglichte es, die Erfahrungen, die bisher mit Konstruktion, Bau und Benutzung der großen Apparatur gemacht worden waren, für diese Apparatur voll und ganz auszunutzen.

Der von den Mannesmannwerken Düsseldorf gelieferte Stahlbehälter von 4 bis 8 mm Wandstärke und etwa $2^1/_2$ l Inhalt wurde mit Kohlensäure von solchem Druck beschickt, daß das Gas die 45fache Dichte als bei Normaldruck hatte. Der Druck konnte durch ein Präzisionsmanometer von Schäffer und Budenberg gemessen werden. Im übrigen gelang es, die Dichtigkeit der Apparatur (die Dichtung erfolgte durch einen in eine Nute eingelegten Bleiring, die Verschraubung durch Flansch und Gegenflansch mit 10 Stahlbolzen) so gut zu gestalten, daß innerhalb mehrerer Wochen ein Verlust von Kohlensäure nicht festgestellt werden konnte. (Ablesegenauigkeit 0,1 kg/cm² bei 35 bis 40 Atmosphären Betriebsdruck.) In dem Gasvolumen war zur Vermeidung der Wandstrahlung durch ein Drahtgitter mit Fortsätzen nach dem Innern ein Ionisationsraum von 1725 cm³ Größe abgegrenzt, in dem ein tannenbaumähnliches Drahtgebilde (siehe Fig. 1) als Auffänger diente. Die relativ große Kapazität von Drahtgitter gegen Auffänger wurde im Interesse einer trotz des dichten Gases möglichst vollständigen Sättigung in Kauf genommen.

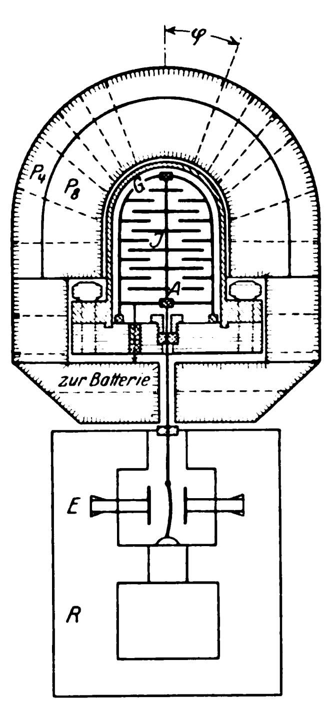



Fig. 1. Hochdruckionisationsgefäß $J$ mit Drahtgitter $G$ und Auffänger $A$. Darum 12 cm Fe-Panzer ($P_4$, $P_8$), darunter Wulfsches Einfadenelektrometer $E$ mit Registriervorrichtung $R$.

Da die elektrometrische Anordnung im wesentlichen die alte geblieben war, kann auf das damalige Schaltungsschema verwiesen werden. Zwei kleine Akkumulatorenbatterien von je 120 Volt dienten als Hilfsspannung für das Einfadenelektrometer; die eine von ihnen lieferte außerdem die Spannung für das Drahtgitter. Bei den in Frage kommenden

* G. Hoffmann, ZS. f. Phys. 42, 565, 1927.

schwachen Strömen genügte diese Spannung völlig zur Sättigung, wie Versuche zeigten. (Eine Erhöhung von 60 auf 120 Volt rief keine meßbare Vergrößerung des von der durchdringenden Strahlung hervorgerufenen Ionisationsstromes hervor.) Auch für automatische Registrierung der Aufladungen mit Uhrschaltung war alles vorgesehen. Bei visueller Beobachtung wurde meist die Aufladezeit für die Wanderung des Fadens von — 0,4 bis + 0,4 Volt gemessen (etwa 40 Skalenteile). Die negative Vorspannung erhielt der Faden vor jeder Messung von einem Spannungsteiler, der gleich zur Eichung benutzt wurde. Sie diente dazu, den Isolator zu entlasten und etwaige Ladungverluste durch Isolationsfehler nach Möglichkeit zu kompensieren.

Das Ionisationsgefäß $J$ konnte von allen Seiten mit einem 12 cm starken Eisenpanzer umgeben werden, wobei die Verbindung mit dem Elektrometer und die Druck- und Spannungszuführungen durch den unteren Teil des Panzers hindurchführten. Der Panzer hatte den Zweck, die Umgebungsstrahlung so gut wie völlig zu absorbieren, und sollte die Möglichkeit geben, die ankommende Strahlung, so weit sie sich in den 12 cm Eisen absorbieren ließ, in jeder Richtung nach ihrer Intensität und Absorbierkeit zu analysieren. Er bestand deshalb aus zwei selbständigen ineinander passenden Panzern von 4 und 8 cm Dicke; beide waren so zerschnitten, daß sie nach Herausnahme der betreffenden kegelförmigen Stücke immer größer werdende konzentrische Teile des Himmels um den Zenit herum in die Ionisationskammer einstrahlen ließen. Da die einzelnen Panzerstücke sauber abgedreht zusammen passen mußten, wurde der bequemen Bearbeitung wegen Eisen gewählt.

Der große Vorteil der Hochdruckapparatur — bei derselben elektrischen Genauigkeit wie eine viel umfangreichere Normaldruckionisationskammer — zeigte sich hierbei schon in der relativ geringen benötigten Panzermenge.

§ 3. Eichungen. Zur elektrischen Eichung der Apparatur wurde mit Hilfe eines Wulfschen Zylinderkondensators die Kapazität der Gesamtanordnung bestimmt. Hierzu wurde zunächst entsprechend der Hilfsschaltung $a$ (Fig. 2) mit Hilfe des Spannungsteilers $P$ an das Drahtgitter eine Spannung $V_G$ gelegt, wobei der Influenzausschlag des Elektrometers einer Spannung $V_E$ entsprach. Dann war die influenzierte Elektrizitätsmenge

$$Q = (V_G - V_E) \cdot C_G = V_E \cdot C_E$$

oder

$$(C_G + C_E) / C_G = V_G / V_E.$$

Es ergab sich $V_G / V_E = 2{,}03$, also $C_{\text{Gesamt}} = 2{,}03 \cdot C_{\text{Gitter}}$.

Zur absoluten Bestimmung der Gitterkapazität $C_{\text{Gitter}}$ diente die Hilfsschaltung *b*. Das Elektrometer mußte spannungsfrei bleiben, wenn die Brücke entsprechend den beiden Kapazitäten, der gesuchten Gitterkapazität und der des als Normal dienenden Wulfschen Zylinderkondensators ($C_{\text{Wulf}} = 22{,}6$ cm) abgeglichen war. Dies war der Fall, wenn $\frac{W_1}{W_2} = \frac{851{,}0}{1000{,}0}$. Daraus ergab sich $C_{\text{Gitter}} = 19{,}2$ cm und endlich $C_{\text{Gesamt}} = 2{,}03 \,.\, 19{,}2 = 39{,}0$ cm.

Aus dieser Größe der Kapazität, dem gemessenen wirksamen Volumen der Ionisationskammer (1725 $\text{cm}^3$) und der Gasdichte (die 45fache gegenüber der bei Normaldruck, wozu bei 20° C 37,2 kg Überdruck erforderlich waren) ließ sich errechnen, daß eine Strahlung von der Stärke 1 $J$ eine Aufladung von 25,6 mV/min. geben müßte, wenn die Ionisierung in dem Gefäß proportional der Gasdichte anstieg. Das war aber nicht der Fall (Fig. 3);

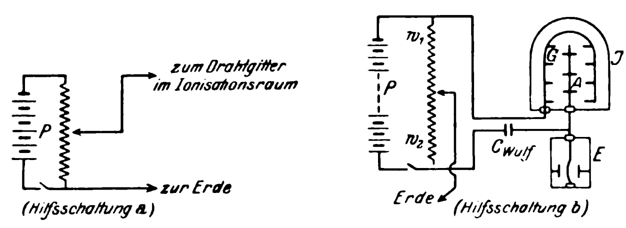



Fig. 2. Hilfsschaltungen zur Eichung.

die Kurve (aufgenommen mit 0,936 mg Ra unmittelbar auf dem 12 cm Fe-Panzer liegend) stieg bedeutend langsamer an, wahrscheinlich weil von der primären Strahlung in der Wand ausgelöste weiche Sekundärstrahlen mit wachsendem Druck mehr und mehr absorbiert wurden, ein Vorgang, der aber erst noch eingehender Untersuchungen bedarf*. Für den hier in Frage kommenden Zweck genügte es, das Verhältnis der Ionisationen bei Atmosphärendruck — also Normaldichte — und bei der 45mal größeren Arbeitsdichte zu kennen. Daraus ergab sich, daß die Ionisation bei $\delta = 45\, \delta_{\text{norm}}$ nur 28 % des Wertes betrug, den sie bei proportional mit der Dichte wachsender Ionisation nach ihren Anfangswerten erreicht haben würde. Statt der oben errechneten 25,6 mV/min für 1 $J$ waren also nur 7,2 mV/min zu erwarten, was umgekehrt 0,139 $J$ für 1 mV/min entsprach. — Eine Eichung mit einem Radiumpräparat von 0,936 mg in 159 cm mittlerem Abstand ergab dagegen unter Berücksichtigung einer

* Siehe darüber K. M. Downey, Phys. Rev. **16**, 420, 1920 und **20**, 186 1922; ebenda H. F. Fruth **22**, 109, 1923.

entsprechenden Korrektion für die etwa 7 mm starke Eisenwand und unter Benutzung des Wertes 4,0 . $10^9$ für die Evesche Zahl 1 mV/min = 0,114 *J*. Der aus beiden Messungen sich ergebende Mittelwert von 0,126 *J* für 1 mV/min ist also mit einer Unsicherheit von etwa 10 % behaftet, was bei Berücksichtigung der Unsicherheit des hier benutzten Eveschen Zahlenwertes durchaus verständlich erscheint. Die Druckeichung mit Ra beruht auf der Voraussetzung, daß gleiche Druckabhängigkeit der Ionisation bei Ra- und bei Höhenstrahlung besteht, was durch noch nicht veröffentlichte Messungen von G. Hoffmann bestätigt worden ist. — Über eine Eichung mit Höhenstrahlung, welche sich mit dem hier gefundenen Mittelwert in bester Übereinstimmung befindet, siehe weiter unten § 4.

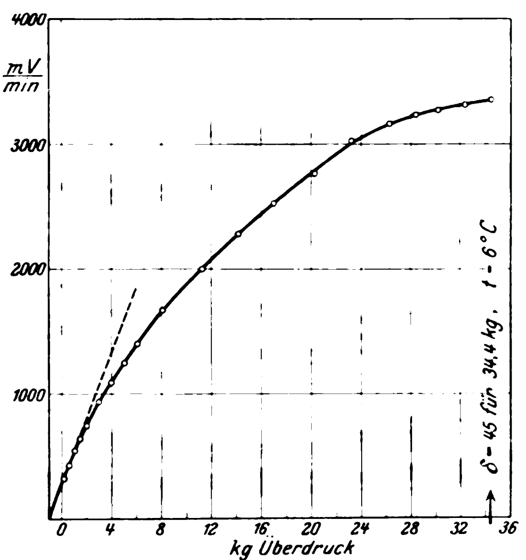



Fig. 3. Zusammenhang zwischen Druck und Ionisation.

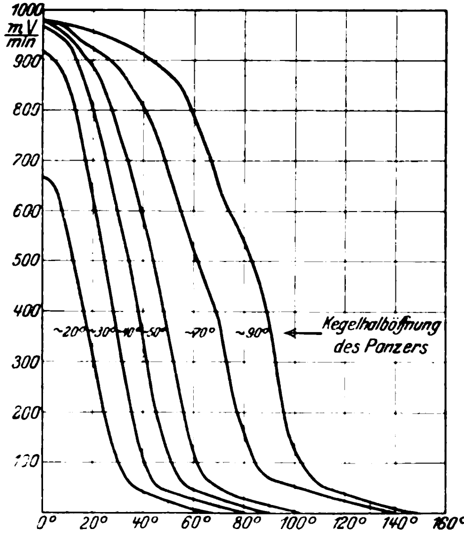



Fig. 4. Messung der Winkelausblendung der verschiedenen Panzer. Messung der Ionisation eines Ra-Präparats in konstantem Abstand ($r = 159$ cm) bei verschiedenen Winkeln und Panzerungen.

Da die Ionisationskammer nicht punktförmig war, sondern ihre Dimensionen durchaus mit denen der Panzerblenden vergleichbar waren, mußten die den verschiedenen Ausblendungen entsprechenden äquivalenten Winkel

sauber ausgemessen werden. Das Verfahren dazu war das gleiche wie in meiner früheren Arbeit beschrieben und kann deshalb hier kurz behandelt werden. Ein Radiumpräparat wurde in konstantem Abstand von 159 cm um die Ionisationskammer geschwenkt und die jeweilige Ionisation $J$ in ihrer Abhängigkeit von Richtung und aufgelegten Panzern gemessen (siehe Fig. 4 und 5. Für die nähere Erklärung muß auf die frühere Arbeit verwiesen werden). Aus den Messungen folgte, daß die verschiedenen Panzer Ausblendungen von 19, 29, 37, 46, 63 und 80° entsprachen, während sich rein geometrisch die Werte 20, 30, 40, 50, 70 und 90° ergeben hätten.

Fig. 5. Messung der Winkelausblendung der verschiedenen Panzer.

## C. Messungen.

### § 4. Restgangsmessungen.

Obwohl die Messungen zeitlich so erfolgten, daß zunächst orientierende Vorversuche in Königsberg geschahen, dann die Beobachtungen in Davos gemacht wurden, nach diesen auf dem Wege nach Muottas Muraigl die Restgangsmessungen im Albulatunnel und dann endlich die Hauptmessungen auf Muottas Muraigl, an die sich nach Rückkehr weitere Prüfungen und Eichungen in Königsberg schlossen, sollen hier die Messungen ohne Rücksicht auf ihre zeitliche Aufeinanderfolge so zusammengestellt werden, wie es für das Verständnis am leichtesten ist. Es mögen deshalb zunächst die Restgangsmessungen besprochen werden.

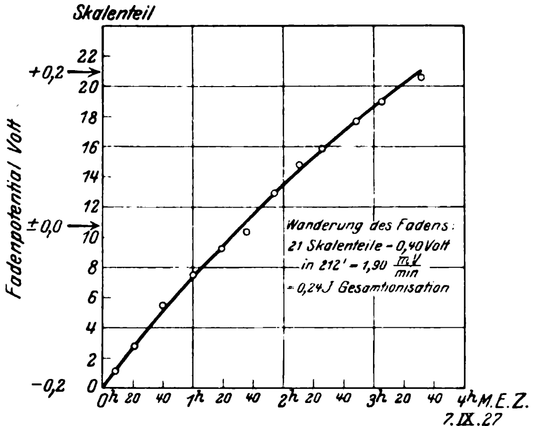



Fig. 6. Restgangsmessung im Albula-Tunnel unter 1000 m Gestein und 12 cm Fe.

Tabelle 1. Restgangsmessung.
(Die Apparatur war meßfertig in einem Eisenbahnwagen aufgebaut, der an die entsprechenden Orte hingefahren wurde.)

| Art und Ort der Messung | Datum | Uhr | Eventuelle Abschirmung | Volt | Aufladezeit Min. | mV/min | $J$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| a) Kontrollmessungen Bahnhof Davos-Platz vor der Fahrt in den Albulatunnel . . . | 6.9.27 | $10^h$ | ohne Panzer | ± 0,2 | 14'50" | 27,6 | 3,47 |
| | | 11 | mit 12 cm Fe | ± 0,2 | 23 50 | 16,8 | 2,12 |
| b) Kontrollmessungen Bahnhof Preda (Eingangsstation zum Tunnel, 1800 m) . . | | 19 | ohne Panzer | ± 0,2 | 14 00 | 28,6 | 3,60 |
| c) Kontrollmessung im Albulatunnel unter 1000 m Gestein . . | | 23 | ohne Panzer | ± 0,2 | 13 40 | 29,2 | 3,68 |
| d) Hauptmessung im Albulatunnel unter 1000 m Gestein . . | 7.9.27 | | mit 12 cm Fe | ± 0,2 | 212 | 1,9 | 0,24 |
| | | | (Fadenstellung) | | Fadenpotential | | |
| | | 0 0' | 0 Skalenteil | | = — 0,20 Volt | | |
| | | 9 | 1,2 | | | | |
| | | 22 | 2,8 | | | | |
| | | 40 | 5,5 | | | | |
| | | 1 0 | 7,5 | | | | |
| | | 19 | 9,2 | | | | |
| | | 36 | 10,4 | | = ± 0,00 Volt | | |
| | | 54 | 13,0 | | | | |
| | | 2 11 | 14,9 | | | | |
| | | 26 | 15,9 | | | | |
| | | 49 | 17,7 | | | | |
| | | 3 6 | 19,0 | | | | |
| | | 32 | 20,6 | | = + 0,20 Volt | | |
| e) Kontrollmessung Bahnhof Punt Murail (1730 m) nach Verlassen des Albulatunnels . . . . . . | 7.9.27 | 5 30 | ohne Panzer | ± 0,2 | 13 50 | 29,0 | 3,65 |

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, sollte es eine wichtige Aufgabe dieser Apparatur sein, durch Feststellung des Restganges hinter praktisch unendlich dicken Absorptionsmedien die wahre Intensität der durchdringenden Strahlung und ihre Härte festzustellen. Die vorjährige Versuchsapparatur hatte im Meeresniveau hinter allseitig 10 cm Pb eine Gesamtionisation von 1,62 $J$ gegeben, wovon mindestens 0,47 $J$, wahrscheinlich aber 1,1 $J$ durch die kosmische Strahlung und höchstens 1,15 $J$, wahrscheinlich aber nur 0,5 $J$ durch die Eigenstrahlung der damaligen

Apparatur hervorgerufen waren. Die jetzige Hochdruckapparatur gab unter Benutzung des Eichungswertes von 0,126 $J$ für 1 mV/min Auflade-geschwindigkeit mit derselben Bleiabschirmung an derselben Stelle eine Gesamtionisation von 1,32 $J$. Ihr Restgang war zunächst ebenfalls noch unbekannt, konnte aber nunmehr unter 1000 m Gestein bestimmt werden. Nach Beendigung der Messungen in Davos, über die weiter unten berichtet werden wird, sollte die Apparatur nach Muottas Muraigl verladen werden Da die Rhätische Bahn hierzu einen Sonderwagen zur Verfügung stellte, konnte die Apparatur darin meßbar aufgestellt und in einer Nacht, während auf der Strecke keine Züge verkehrten, in den 6 km langen Albulatunnel gebracht werden. Die Aufstellung wurde dort so gewählt, daß rund 1000 m Gestein über dem Beobachtungstand lagen. Ohne Panzer ergab sich unter Einwirkung der starken Gesteinsstrahlung eine Ionisation von 3,7 $J$, während nach vollständiger Umhüllung des Ionisationsgefäßes mit dem 12 cm Eisenpanzer, der die Umgebungsstrahlung bis auf etwa 1 % absorbiert, nur noch eine solche von $0{,}24 \pm 0{,}01\ J$ übrigblieb (siehe Fig. 6 und Tabelle 1, wo auch die Kontrollmessungen vor und nach der Einfahrt in den Tunnel und der Gang der Hauptmessung angegeben sind). Diese äußerst kleine Ionisation setzt sich zusammen aus Restgang der Apparatur ($\alpha$-Teilchen), eventueller Panzereigenstrahlung, noch durchgehender Umgebungstrahlung und eventuell noch nicht absorbierter durchdringender Strahlung. Unter Berücksichtigung der noch durchgehenden Radiumstrahlung folgte für den Restgang dieser Apparatur unter Einschluß der eventuellen Panzereigenstrahlung und noch durch die Abschirmung von 1000 m Gestein eventuell nicht absorbierter durchdringender Strahlung der äußerst kleine Wert von rund 0,20 $J$. Dieses dürfte die kleinste Restionisation sein, die bisher erreicht werden konnte.

Für den Wert der Hessschen Strahlung im Meeresniveau hinter 10 cm Pb ergab sich dann (siehe oben) unter Annahme von 0,02 $J$ noch durchgehender Umgebungsstrahlung ein Wert von $1{,}32\ J_G - 0{,}20\ J_R - 0{,}02\ J_a = 1{,}10\ J_H$, der sich mit dem in der früheren Versuchsanordnung unter Zugrundelegung des aus den damaligen Schwankungsmessungen ermittelten Restganges (0,50 $J$, Annahme I meiner damaligen Arbeit) berechneten Wert von 1,12 $J_H$ ($1{,}62\ J_G - 0{,}50\ J_R$) in allerbester Übereinstimmung befindet. Besonders wichtig aber ist, daß dieser Wert auch mit dem von G. Hoffmann in seiner Spezialapparatur gefundenen Ionisationswert sehr gut in Übereinstimmung zu bringen ist. Dem Hoffmannschen Wert kommt deshalb besondere Bedeutung zu,

weil die $\alpha$-Teilchen direkt gemessen und in Abzug gebracht worden sind und nach den neuesten Messungen die Eigenstrahlung des umgebenden Panzers sehr klein sein muß, der gemessene Wert also fast ausschließlich von Höhenstrahlung hervorgerufen sein dürfte.

G. Hoffmann fand* hinter 20 cm Pb . . . . . . . . . . 1,00 $J_H$,
während die vorliegenden Messungen hinter 10 cm Pb . . 1,10 $J_H$,
und für die vorjährige Versuchsapparatur des Verfassers**
hinter 10 cm Pb . . . . . . . . . . . . . . . . . . 1,12 $J_H$,
und hinter 20 cm Pb . . . . . . . . . . . . . . . . . . 1,02 $J_H$

ergeben hatten.

Diese Übereinstimmung spricht für die Richtigkeit der auf ganz verschiedenen Wegen gewonnenen Eichungen. Der Wert von 1,1 $J_H$ Höhenstrahlung im Meeresniveau hinter allseitig 10 cm Pb ist demnach als auf einige Prozent sicher zu betrachten. Daraus folgt aber, daß bei den früheren Messungen hinter starken Erdabschirmungen tatsächlich noch etwa 0,5 bis 0,6 $J$ durchdringende Strahlung vorhanden gewesen sind, was ja damals auch schon wahrscheinlich gemacht worden war.

Auf die überaus wichtigen Folgen, die sich hieraus für die Fragen nach der Härte der Strahlung ergeben, wird erst weiter unten eingegangen werden (§ 10). Hier soll nur noch darauf aufmerksam gemacht werden, daß wegen dieser außerordentlichen Kleinheit des Restganges (wahrscheinlich hervorgerufen durch die Initialrekombination der $\alpha$-Teilchen-Ionen bei der hohen Gasdichte), der nur 0,20 $J$ betrug, gegenüber 0,50 $J$ in der früheren Apparatur und 2,2 $J$ bzw. 6,55 $J$ bei Büttner*** und 6 bzw. 13 $J$ bei Kolhörster****, diese Apparatur wesentlich größere Genauigkeiten bei der Messung schwächster, von außen eindringender ionisierenden Wirkungen gestattete, wodurch ein großer Teil der folgenden Messungen überhaupt erst ermöglicht wurde.

§ 5. Richtungsmessungen. Für die Richtungs- und Absorptionsmessungen diente als Aufstellungsort in Königsberg wieder dieselbe Baracke, in der die früheren Messungen ausgeführt waren und die leider wegen des Ziegelmauerwerks ziemlich viel Radiumstrahlung gab. In Davos und Muottas Muraigl waren die Aufstellungen wesentlich günstiger, d. h. freier von Störstrahlung. In Davos konnte die Apparatur auf dem Dache des Observatoriums untergebracht werden, wo sie allerdings unter

* G. Hoffmann, Ann. d. Phys. **82**, 413, 1927.
** E. Steinke, ZS. f. Phys. **42**, 587, 1927.
*** K. Büttner, ZS. f. Phys. **45**, 590, 1927.
**** W. Kolhörster, Berliner Sitzber. 1927, S. 94.

den sehr starken Temperaturdifferenzen zu leiden hatte, und in Muottas Muraigl stand in der Holzbaracke ein geradezu idealer temperaturgeschützter und ziemlich radiumfreier Beobachtungsraum zur Verfügung.

Die Richtungsmessungen hatten den Zweck, die von allen Seiten kommende Strahlung, sei sie unbekannten, sei sie radioaktiven Ursprungs, soweit sie sich in den ersten 12 cm Fe absorbieren ließ, bezüglich jeder Richtung in ihrer Intensität und Absorbierbarkeit zu untersuchen. Sie verliefen an allen Orten so, daß die Zunahme der Strahlung mit Öffnen des Panzers festgestellt wurde, wobei jede Messung bei jeder Winkelöffnung mit 0, 4, 8 und 12 cm-Panzer in dem betreffenden Winkel, im übrigen 12 cm Fe ausgeführt wurde. Um vor den eventuellen Schwankungen der Höhenstrahlung möglichst sicher zu sein, wurde hinter jede Messung eine solche mit vollkommen geschlossenem Panzer eingeschoben, die gewissermaßen als Standardwert zu betrachten war. Außerdem wurden sämtliche Meßreihen mehrmals hin und zurück ausgeführt, so daß sie sich über mehrere Tage erstreckten und Mittelwerte ergaben, die die für die Differenzbildung erforderliche Genauigkeit besaßen.

Die Tabellen 2 bis 4 enthalten für die drei Beobachtungsstationen die Ergebnisse der Messungen mit dem 12 cm-Panzer. Die ersten Spalten geben die Winkelöffnungen $\varphi$ des Panzers, den $\cos\varphi$ und den der Zunahme der strahlenden Fläche proportionalen $\delta\cos\varphi$ an. Die folgenden Spalten, die sich untereinander nur durch die Maßeinheit unterscheiden (Bezeichnung $S$, falls in mV/min angegeben, und $J$, falls auf Ionen/ccm u. sec umgerechnet), enthalten die gemessenen Gesamtionisationen ($S$ bzw. $J$), die Mehreinstrahlung bei Öffnung des Panzers in dem gesamten Winkel von 0 bis $\varphi$ ($\Delta S$ bzw. $\Delta J$) und die Mehreinstrahlung bei Öffnung des Panzers in dem Winkelbereich $\varphi_1$ bis $\varphi_2$ ($\delta S$ bzw. $\delta J$). Die letzte Spalte endlich gibt die Strahlungsdichte der in 12 cm Fe absorbierten Strahlung an, ausgedrückt in $J$ auf die Flächeneinheit. Die Fig. 7 und 8 zeigen diese Messungen noch einmal in graphischer Darstellung. Fig. 7 gibt die Gesamtintensitäten $J$ (abzüglich Eigengang); Fig. 8 geht aus Fig. 7 hervor durch Subtraktion der Anfangsordinate, d. h. des Wertes bei völlig geschlossenem Panzer und bedeutet somit die in dem zugehörigen Gesamtöffnungswinkel von $0 - \varphi$ in 12 cm Fe absorbierte Strahlung. Die Königsberger Werte liegen bei beiden Figuren von etwa $50^{\circ}$ an wegen des Einsetzens der Gebäudestrahlung zu hoch und sind deshalb dort nur gestrichelt.

Besonders interessant sind die Richtungsverteilungskurven der durchdringenden Strahlung, die man erhält, wenn man die Strahlungsdichten

in den verschiedenen Winkelbereichen ausrechnet (Tabelle 2, 3, 4 letzte Spalte). In Fig. 9 geben die Treppenkurven diese Strahlungsdichten $\left(\frac{\delta J}{\delta \cos \varphi}\right)$ für die drei Beobachtungsorte an. (Wenn man hiermit die in der früheren Arbeit gegebene Kurve für Königsberg vergleicht, so er-

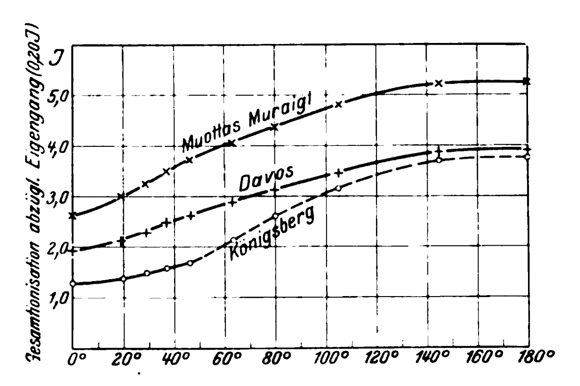



Fig. 7. Anstieg der Intensitäten in verschiedenen Orten bei Öffnung des 12 cm Fe-Panzers von 0 bis 180°.

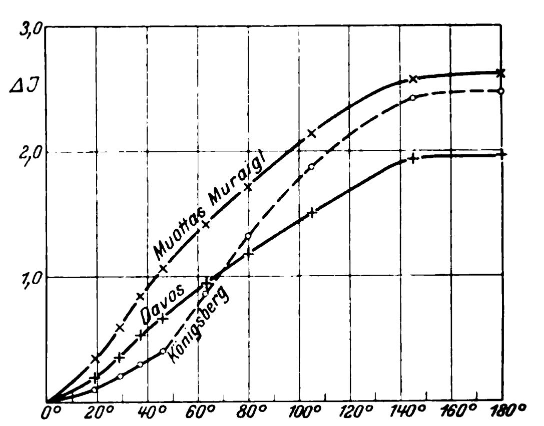



Fig. 8. Von dem 12 cm Fe-Panzer in dem Winkelbereich 0 bis $\varphi$ absorbierte Strahlung an verschiedenen Orten.

kennt man den meßtechnischen Fortschritt, der in der Zwischenzeit erzielt werden konnte.) Die ausgezogenen Linien geben die berechneten Strahlungsdichten einer aus dem Kosmos kommenden allseitig gleichförmigen Strahlung unter der Wirkung der Ausblendung durch die verschieden langen Luftwege in der Atmosphäre an. Der Absorptionskoeffizient wurde hierbei so gewählt, daß die berechneten Kurven sich

in möglichst vielen Punkten mit den beobachteten zur Deckung bringen ließen, nachdem sie durch Multiplikation mit einem Zahlenfaktor an nur einer Stelle einer einzigen Kurve zur Übereinstimmung gebracht worden waren. Hierzu mußte $\mu_{Pb} = 0{,}026\ \mathrm{cm}^{-1}$ gewählt werden.

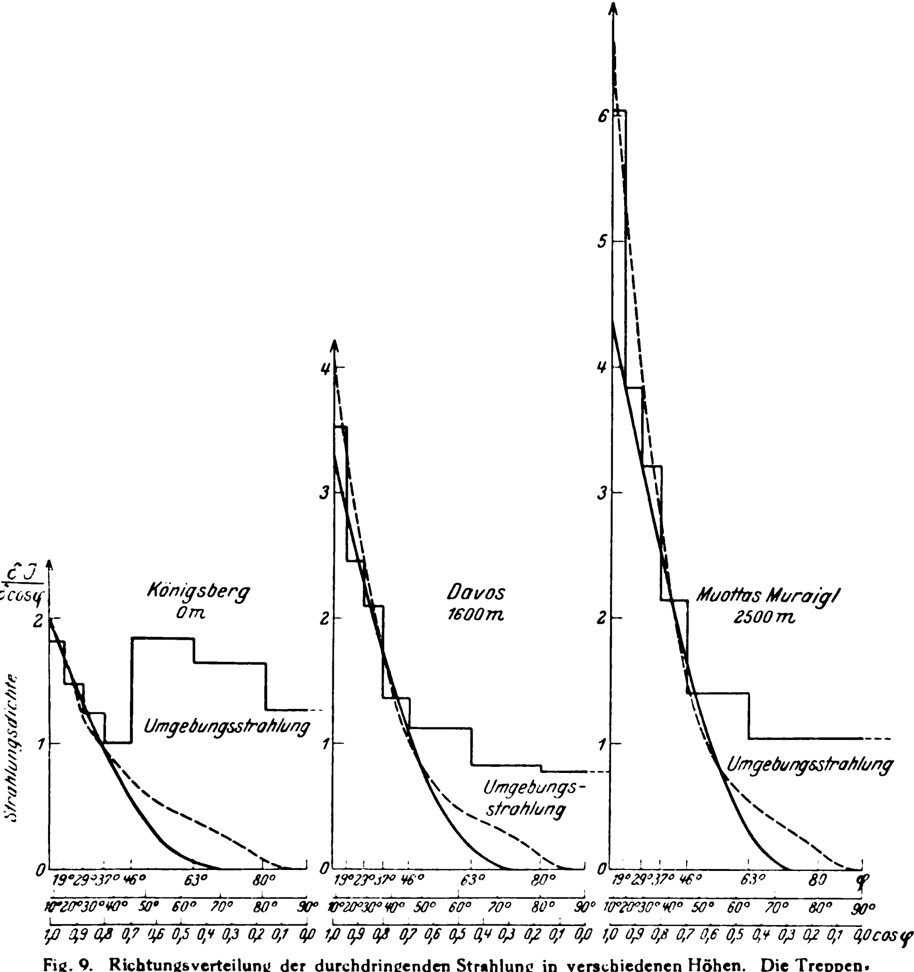



Fig. 9. Richtungsverteilung der durchdringenden Strahlung in verschiedenen Höhen. Die Treppenkurve gibt die beobachteten Werte an. Ferner bedeuten:
—— die berechnete Kurve für $\mu_{Pb} = 0{,}026\ \mathrm{cm}^{-1}$,
– – – – – „ „ „ „ $\mu_{Pb} = 0{,}0042$,
und $0{,}05\ \mathrm{cm}^{-1}$ zusammen (§ 12).

Man darf wohl sagen, daß im großen ganzen die Übereinstimmung zwischen den mit diesem $\mu$-Wert theoretisch berechneten und den beobachteten Kurven eine viel bessere ist, als man bei der Unsicherheit der

Tabelle 2.

Richtungsmessungen mit 12 cm Fe-Panzer in verschiedenen Winkeln und Höhen.

Königsberg 0 m.

| Winkel $\varphi$ | $\cos\varphi$ | $\cos\varphi_1 - \cos\varphi_2 = \delta\cos\varphi$ | mV/min: $\Sigma$ Gesamtionisierung einschließlich Eigengang | mV/min: $\Delta\Sigma = (\Sigma_n - \Sigma_0)$ | mV/min: $\delta\Sigma = (\Sigma_n - \Sigma_{n-1})$ | $J$: $J$ | $J$: $\Delta J$ | $J$: $\delta J$ | Strahlungsdichte $\frac{\delta J}{\delta\cos\varphi}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0° | 1,000 | — | 11,81 | — | — | 1,488 | — | — | — |
| 19 | 0,944 | 0,056 | 12,62 | 0,81 | 0,81 | 1,590 | 0,102 | 0,102 | 1,82 |
| 29 | 0,877 | 0,067 | 13,40 | 1,59 | 0,78 | 1,689 | 0,201 | 0,099 | 1,48 |
| 37 | 0,799 | 0,078 | 14,18 | 2,37 | 0,78 | 1,787 | 0,299 | 0,098 | 1,25 |
| 46 | 0,696 | 0,103 | 15,00 | 3,19 | 0,82 | 1,899 | 0,402 | 0,103 | 1,00 |
| 63 | 0,450 | 0,246 | 18,60 | 6,79 | 3,60 | 2,344 | 0,856 | 0,454 | 1,84 |
| 80 | 0,168 | 0,282 | 22,30 | 10,49 | 3,70 | 2,811 | 1,323 | 0,467 | 1,65 |
| 105 | 0,259 | 0,427 | 26,60 | 14,79 | 4,30 | 3,353 | 1,865 | 0,542 | 1,27 |
| 145 | 0,819 | 0,607 | 31,00 | 19,19 | 4,40 | 3,908 | 2,420 | 0,555 | 0,91 |
| 180 | 1,000 | 0,134 | 31,40 | 19,59 | 0,40 | 3,958 | 2,470 | 0,050 | 0,37 |

Tabelle 3.

Richtungsmessungen mit 12 cm Fe-Panzer in verschiedenen Winkeln und Höhen.

Davos 1600 m.

| Winkel $\varphi$ | $\cos\varphi$ | $\cos\varphi_1 - \cos\varphi_2 = \delta\cos\varphi$ | mV/min: $\Sigma$ Gesamtionisierung einschließlich Eigengang | mV/min: $\Delta\Sigma = (\Sigma_n - \Sigma_0)$ | mV/min: $\delta\Sigma = (\Sigma_n - \Sigma_{n-1})$ | $J$: $J$ | $J$: $\Delta J$ | $J$: $\delta J$ | Strahlungsdichte $\frac{\delta J}{\delta\cos\varphi}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0° | 1,000 | — | 17,00 | — | — | 2,142 | — | — | — |
| 19 | 0,944 | 0,056 | 18,57 | 1,57 | 1,57 | 2,340 | 0,198 | 0,198 | 3,53 |
| 29 | 0,877 | 0,067 | 19,87 | 2,87 | 1,30 | 2,504 | 0,362 | 0,164 | 2,45 |
| 37 | 0,799 | 0,078 | 21,17 | 4,17 | 1,30 | 2,668 | 0,526 | 0,164 | 2,10 |
| 46 | 0,696 | 0,103 | 22,30 | 5,30 | 1,13 | 2,808 | 0,666 | 0,140 | 1,36 |
| 63 | 0,450 | 0,246 | 24,50 | 7,50 | 2,20 | 3,085 | 0,943 | 0,277 | 1,12 |
| 80 | 0,168 | 0,282 | 26,36 | 9,36 | 1,86 | 3,319 | 1,171 | 0,234 | 0,83 |
| 105 | 0,259 | 0,427 | 29,00 | 12,00 | 2,64 | 3,652 | 1,510 | 0,333 | 0,78 |
| 145 | 0,819 | 0,607 | 32,40 | 15,40 | 3,40 | 4,081 | 1,939 | 0,429 | 0,71 |
| 180 | 1,000 | 0,134 | 32,60 | 15,60 | 0,20 | 4,106 | 1,964 | 0,025 | 0,19 |

Winkelbestimmung und der Schwierigkeit der ganzen Messungen erwarten konnte. Es zeigt sich weiterhin aber auch ziemlich eindeutig, daß die beobachteten Kurven sich nur im Mittel den berechneten anschmiegen. Für die gestrichelten Kurven, welche sich den beobachteten Werten besser anpassen, kann die Erklärung erst später gegeben werden (§ 12).

Tabelle 4.
Richtungsmessungen mit 12 cm Fe-Panzer in verschiedenen Winkeln und Höhen.
Muottas Muraigl 2500 m.

| Winkel $\varphi$ | $\cos\varphi$ | $\cos\varphi_1 - \cos\varphi_2 = \delta\cos\varphi$ | mV/min: $S$ Gesamtionisierung einschließlich Eigengang | mV/min: $\Delta S = (S_n - S_0)$ | mV/min: $\delta S = (S_n - S_{n-1})$ | $J$: $J$ | $J$: $\Delta J$ | $J$: $\delta J$ | Strahlungsdichte $\frac{\delta J}{\delta\cos\varphi}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0° | 1,000 | — | 22,53 | — | — | 2,844 | — | — | — |
| 19 | 0,944 | 0,056 | 25,22 | 2,69 | 2,69 | 3,183 | 0,339 | 0,339 | 6,05 |
| 29 | 0,877 | 0,067 | 27,26 | 4,73 | 2,04 | 3,440 | 0,596 | 0,257 | 3,84 |
| 37 | 0,799 | 0,078 | 29,24 | 6,71 | 1,98 | 3,690 | 0,846 | 0,250 | 3,21 |
| 46 | 0,696 | 0,103 | 31,00 | 8,47 | 1,76 | 3,912 | 1,068 | 0,222 | 2,15 |
| 63 | 0,450 | 0,246 | 33,74 | 11,21 | 2,74 | 4,257 | 1,413 | 0,345 | 1,40 |
| 80 | 0,168 | 0,282 | 36,08 | 13,55 | 2,34 | 4,552 | 1,708 | 0,295 | 1,04 |
| 105 | 0,259 | 0,427 | 39,60 | 17,07 | 3,52 | 4,996 | 2,152 | 0,444 | 1,04 |
| 145 | 0,819 | 0,607 | 42,90 | 20,37 | 3,30 | 5,412 | 2,568 | 0,416 | 0,69 |
| 180 | 1,000 | 0,134 | 43,20 | 20,67 | 0,30 | 5,450 | 2,606 | 0,038 | 0,28 |

§ 6. Absorptionsmessungen. Zur Unterscheidung der verschiedenen Strahlen nach ihrer Durchdringungsfähigkeit und Trennung der kosmischen von der radioaktiven Strahlung wurden gleichzeitig mit den eben besprochenen Richtungsmessungen in Davos und dann mit besonderer Sorgfalt in Muottas Muraigl Absorptionsmessungen mit verschieden dicken Panzern gemacht, in dem das Mehr an Einstrahlung gegenüber dem völlig geschlossenen 12 cm-Panzer bei Abschirmung in dem Winkelbereich 0 bis $\varphi$ mit der Panzerdicke 0, 4, 8 und 12 cm gemessen wurde (siehe Tabelle 5 und 6). Zum besseren Vergleich der verschiedenen Absorbierbarkeiten sind für jeden Winkelbereich die Intensitäten bei 0 bzw. 12 cm-Panzer gleich 100 bzw. 0 gesetzt und angegeben, wieviel hiervon der 4 bzw. 8 cm-Panzer noch durchgelassen haben. Die Fig. 10 und 11 enthalten die graphische Darstellung der Resultate für Davos und Muottas Muraigl, einmal für die Messungen über den gesamten Winkelbereich (0 bis $\varphi$), dann durch Differenzbildung die Werte für den Bereich $\varphi_1$ bis $\varphi_2$. Die Davoser Messungen hatten, wie bereits erwähnt, unter den sehr starken Temperaturschwankungen zu leiden, so daß sie die für die Differenzbildung erforderliche Genauigkeit nicht erreichten und ihnen daher mehr informatorischer Wert zukommt. Die Messungen in Muottas Muraigl dagegen wurden in der Erkenntnis, daß sich hinter den Davoser Kurven etwas Neues verbarg, besonders sorgfältig aufgenommen und lieferten bei der temperaturgeschützten Aufstellung auch genügend genaue Werte.

Tabelle 2.

Richtungsmessungen mit 12 cm Fe-Panzer in verschiedenen Winkeln und Höhen.

Königsberg 0 m.

| Winkel $\varphi$ | $\cos\varphi$ | $\cos\varphi_1 - \cos\varphi_2 = \delta\cos\varphi$ | mV/min: $S$ Gesamtionisierung einschließlich Eigengang | mV/min: $\varDelta S = (S_n - S_0)$ | mV/min: $\delta S = (S_n - S_{n-1})$ | $J$: $J$ | $J$: $\varDelta J$ | $J$: $\delta J$ | Strahlungsdichte $\frac{\delta J}{\delta\cos\varphi}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0° | 1,000 | — | 11,81 | — | — | 1,488 | — | — | — |
| 19 | 0,944 | 0,056 | 12,62 | 0,81 | 0,81 | 1,590 | 0,102 | 0,102 | 1,82 |
| 29 | 0,877 | 0,067 | 13,40 | 1,59 | 0,78 | 1,689 | 0,201 | 0,099 | 1,48 |
| 37 | 0,799 | 0,078 | 14,18 | 2,37 | 0,78 | 1,787 | 0,299 | 0,098 | 1,25 |
| 46 | 0,696 | 0,103 | 15,00 | 3,19 | 0,82 | 1,899 | 0,402 | 0,103 | 1,00 |
| 63 | 0,450 | 0,246 | 18,60 | 6,79 | 3,60 | 2,344 | 0,856 | 0,454 | 1,84 |
| 80 | 0,168 | 0,282 | 22,30 | 10,49 | 3,70 | 2,811 | 1,323 | 0,467 | 1,65 |
| 105 | 0,259 | 0,427 | 26,60 | 14,79 | 4,30 | 3,353 | 1,865 | 0,542 | 1,27 |
| 145 | 0,819 | 0,607 | 31,00 | 19,19 | 4,40 | 3,908 | 2,420 | 0,555 | 0,91 |
| 180 | 1,000 | 0,134 | 31,40 | 19,59 | 0,40 | 3,958 | 2,470 | 0,050 | 0,37 |

Tabelle 3.

Richtungsmessungen mit 12 cm Fe-Panzer in verschiedenen Winkeln und Höhen.

Davos 1600 m.

| Winkel $\varphi$ | $\cos\varphi$ | $\cos\varphi_1 - \cos\varphi_2 = \delta\cos\varphi$ | mV/min: $S$ Gesamtionisierung einschließlich Eigengang | mV/min: $\varDelta S = (S_n - S_0)$ | mV/min: $\delta S = (S_n - S_{n-1})$ | $J$: $J$ | $J$: $\varDelta J$ | $J$: $\delta J$ | Strahlungsdichte $\frac{\delta J}{\delta\cos\varphi}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0° | 1,000 | — | 17,00 | — | — | 2,142 | — | — | — |
| 19 | 0,944 | 0,056 | 18,57 | 1,57 | 1,57 | 2,340 | 0,198 | 0,198 | 3,53 |
| 29 | 0,877 | 0,067 | 19,87 | 2,87 | 1,30 | 2,504 | 0,362 | 0,164 | 2,45 |
| 37 | 0,799 | 0,078 | 21,17 | 4,17 | 1,30 | 2,668 | 0,526 | 0,164 | 2,10 |
| 46 | 0,696 | 0,103 | 22,30 | 5,30 | 1,13 | 2,808 | 0,666 | 0,140 | 1,36 |
| 63 | 0,450 | 0,246 | 24,50 | 7,50 | 2,20 | 3,085 | 0,943 | 0,277 | 1,12 |
| 80 | 0,168 | 0,282 | 26,36 | 9,36 | 1,86 | 3,319 | 1,171 | 0,234 | 0,83 |
| 105 | 0,259 | 0,427 | 29,00 | 12,00 | 2,64 | 3,652 | 1,510 | 0,333 | 0,78 |
| 145 | 0,819 | 0,607 | 32,40 | 15,40 | 3,40 | 4,081 | 1,939 | 0,429 | 0,71 |
| 180 | 1,000 | 0,134 | 32,60 | 15,60 | 0,20 | 4,106 | 1,964 | 0,025 | 0,19 |

Winkelbestimmung und der Schwierigkeit der ganzen Messungen erwarten konnte. Es zeigt sich weiterhin aber auch ziemlich eindeutig, daß die beobachteten Kurven sich nur im Mittel den berechneten anschmiegen. Für die gestrichelten Kurven, welche sich den beobachteten Werten besser anpassen, kann die Erklärung erst später gegeben werden (§ 12).

Tabelle 4.
Richtungsmessungen mit 12 cm Fe-Panzer in verschiedenen Winkeln und Höhen.
Muottas Muraigl 2500 m.

| Winkel $\varphi$ | $\cos\varphi$ | $\cos\varphi_1 - \cos\varphi_2 = \delta\cos\varphi$ | mV/min: $S$ Gesamtionisierung einschließlich Eigengang | mV/min: $\Delta S = (S_n - S_0)$ | mV/min: $\delta S = (S_n - S_{n-1})$ | $J$: $J$ | $J$: $\Delta J$ | $J$: $\delta J$ | Strahlungsdichte $\frac{\delta J}{\delta\cos\varphi}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0° | 1,000 | — | 22,53 | — | — | 2,844 | — | — | — |
| 19 | 0,944 | 0,056 | 25,22 | 2,69 | 2,69 | 3,183 | 0,339 | 0,339 | 6,05 |
| 29 | 0,877 | 0,067 | 27,26 | 4,73 | 2,04 | 3,440 | 0,596 | 0,257 | 3,84 |
| 37 | 0,799 | 0,078 | 29,24 | 6,71 | 1,98 | 3,690 | 0,846 | 0,250 | 3,21 |
| 46 | 0,696 | 0,103 | 31,00 | 8,47 | 1,76 | 3,912 | 1,068 | 0,222 | 2,15 |
| 63 | 0,450 | 0,246 | 33,74 | 11,21 | 2,74 | 4,257 | 1,413 | 0,345 | 1,40 |
| 80 | 0,168 | 0,282 | 36,08 | 13,55 | 2,34 | 4,552 | 1,708 | 0,295 | 1,04 |
| 105 | 0,259 | 0,427 | 39,60 | 17,07 | 3,52 | 4,996 | 2,152 | 0,444 | 1,04 |
| 145 | 0,819 | 0,607 | 42,90 | 20,37 | 3,30 | 5,412 | 2,568 | 0,416 | 0,69 |
| 180 | 1,000 | 0,134 | 43,20 | 20,67 | 0,30 | 5,450 | 2,606 | 0,038 | 0,28 |

§ 6. Absorptionsmessungen. Zur Unterscheidung der verschiedenen Strahlen nach ihrer Durchdringungsfähigkeit und Trennung der kosmischen von der radioaktiven Strahlung wurden gleichzeitig mit den eben besprochenen Richtungsmessungen in Davos und dann mit besonderer Sorgfalt in Muottas Muraigl Absorptionsmessungen mit verschieden dicken Panzern gemacht, in dem das Mehr an Einstrahlung gegenüber dem völlig geschlossenen 12 cm-Panzer bei Abschirmung in dem Winkelbereich 0 bis $\varphi$ mit der Panzerdicke 0, 4, 8 und 12 cm gemessen wurde (siehe Tabelle 5 und 6). Zum besseren Vergleich der verschiedenen Absorbierbarkeiten sind für jeden Winkelbereich die Intensitäten bei 0 bzw. 12 cm-Panzer gleich 100 bzw. 0 gesetzt und angegeben, wieviel hiervon der 4 bzw. 8 cm-Panzer noch durchgelassen haben. Die Fig. 10 und 11 enthalten die graphische Darstellung der Resultate für Davos und Muottas Muraigl, einmal für die Messungen über den gesamten Winkelbereich (0 bis $\varphi$), dann durch Differenzbildung die Werte für den Bereich $\varphi_1$ bis $\varphi_2$. Die Davoser Messungen hatten, wie bereits erwähnt, unter den sehr starken Temperaturschwankungen zu leiden, so daß sie die für die Differenzbildung erforderliche Genauigkeit nicht erreichten und ihnen daher mehr informatorischer Wert zukommt. Die Messungen in Muottas Muraigl dagegen wurden in der Erkenntnis, daß sich hinter den Davoser Kurven etwas Neues verbarg, besonders sorgfältig aufgenommen und lieferten bei der temperaturgeschützten Aufstellung auch genügend genaue Werte.

Tabelle 5.

Absorptionsmessungen mit 0, 4, 8 und 12 cm Fe-Panzer in verschiedenen Winkeln und Höhen.

(Die in der obersten Zahlenreihe angegebenen Panzerdicken bedecken die in der ersten Spalte angegebenen Öffnungen, der Rest ist mit 12 cm Fe gepanzert. Die Zahlen bedeuten die Mehreinstrahlung gegenüber allseitig 12 cm Fe.)

Davos 1600 m.

| Winkelöffnung | ΔS (mV/min) | | | ΔJ | | | % | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0 | 4 | 8 | 0 | 4 | 8 | 0 | 4 | 8 | 12 |
| 0— 19° | 1,57 | 1,15 | 0,60 | 0,198 | 0,145 | 0,075 | 100 | 73 | 38 | 0 |
| 0— 29 | 2,87 | 2,00 | 0,85 | 0,362 | 0,252 | 0,107 | — | 70 | 30 | — |
| 0— 37 | 4,17 | 3,00 | 1,40 | 0,526 | 0,378 | 0,176 | — | 72 | 34 | — |
| 0— 46 | 5,30 | 3,60 | 1,70 | 0,668 | 0,454 | 0,214 | — | 68 | 32 | — |
| 0— 63 | 7,50 | 5,50 | 2,35 | 0,945 | 0,694 | 0,296 | — | 73 | 31 | — |
| 0— 80 | 9,36 | 6,86 | 2,55 | 1,179 | 0,865 | 0,321 | — | 73 | 27 | — |
| 0—105 | 12,00 | 7,30 | 2,85 | 1,512 | 0,920 | 0,359 | — | 61 | 26 | — |
| 0— 19° | 1,57 | 1,15 | 0,60 | 0,198 | 0,145 | 0,075 | — | 73 | 38 | — |
| 19— 29 | 1,30 | 0,85 | 0,25 | 0,164 | 0,107 | 0,032 | — | 65 | 20 | — |
| 29— 37 | 1,30 | 1,00 | 0,55 | 0,164 | 0,126 | 0,069 | — | 77 | 42 | — |
| 37— 46 | 1,13 | 0,60 | 0,30 | 0,142 | 0,076 | 0,038 | — | 54 | 27 | — |
| 46— 63 | 2,20 | 1,90 | 0,65 | 0,277 | 0,240 | 0,082 | — | 87 | 30 | — |
| 63— 80 | 1,86 | 1,36 | 0,20 | 0,234 | 0,171 | 0,025 | — | 73 | 11 | — |
| 80— 105 | 2,64 | 0,44 | 0,30 | 0,333 | 0,056 | 0,038 | — | 17 | 11 | — |

Tabelle 6.

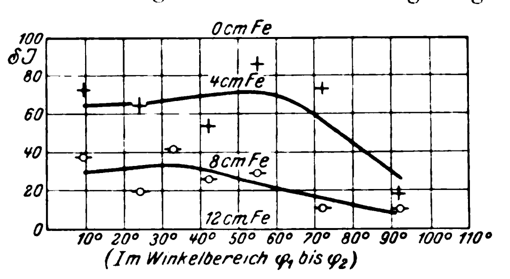
Absorptionsmessungen mit 0, 4, 8 und 12 cm Fe-Panzer in verschiedenen Winkeln und Höhen.

(Die in der obersten Zahlenreihe angegebenen Panzerdicken bedecken die in der ersten Spalte angegebenen Öffnungen, der Rest ist mit 12 cm Fe gepanzert. Die Zahlen bedeuten die Mehreinstrahlung gegenüber allseitig 12 cm Fe.)

Muottas Muraigl 2500 m.

| Winkelöffnung | ΔS (mV/min) | | | ΔJ | | | % | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0 | 4 | 8 | 0 | 4 | 8 | 0 | 4 | 8 | 12 |
| 0— 19° | 2,69 | 1,50 | 0,85 | 0,339 | 0,189 | 0,107 | 100 | 56 | 32 | — |
| 0— 29 | 4,73 | 3,05 | 1,55 | 0,596 | 0,384 | 0,195 | — | 65 | 33 | — |
| 0— 37 | 6,71 | 4,65 | 2,25 | 0,846 | 0,586 | 0,283 | — | 69 | 34 | — |
| 0— 46 | 8,47 | 6,25 | 3,05 | 1,068 | 0,788 | 0,384 | — | 74 | 36 | — |
| 0— 63 | 11,21 | 8,85 | 3,40 | 1,413 | 1,114 | 0,428 | — | 79 | 30 | — |
| 0— 80 | 13,55 | 9,35 | 3,55 | 1,708 | 1,178 | 0,447 | — | 69 | 26 | — |
| 0—105 | 17,07 | 10,55 | 3,95 | 2,152 | 1,330 | 0,498 | — | 62 | 23 | — |
| 0— 19° | 2,69 | 1,50 | 0,85 | 0,339 | 0,189 | 1,07 | — | 56 | 32 | — |
| 19— 29 | 2,04 | 1,55 | 0,70 | 0,257 | 0,195 | 0,88 | — | 76 | 34 | — |
| 29— 37 | 1,98 | 1,60 | 0,70 | 0,250 | 0,202 | 0,88 | — | 81 | 35 | — |
| 37— 46 | 1,76 | 1,60 | 0,80 | 0,222 | 0,202 | 1,01 | — | 91 | 45 | — |
| 46— 36 | 2,74 | 2,60 | 0,35 | 0,345 | 0,326 | 0,44 | — | 95 | 13 | — |
| 63— 80 | 2,34 | 0,50 | 0,15 | 0,295 | 0,064 | 0,19 | — | 22 | 7 | — |
| 80—105 | 3,52 | 1,20 | 0,40 | 0,444 | 0,152 | 0,51 | — | 34 | 12 | — |

Aus Fig. 11 erkennt man, daß die Durchlässigkeit mit wachsendem Winkel zunächst ansteigt und dann, bei etwa 50 bis 60° sehr stark abfällt. Dieser Abfall läßt deutlich den Beginn der normalen Umgebungsstrahlung (oder ebenso weicher umgewandelter Höhenstrahlung?) erkennen, die durch 4 cm Fe bereits auf 20 bis 30 % ihres Anfangswertes geschwächt wird. Besonders interessant ist der Verlauf der Kurve bei schrägem Einfall. Dort (Fig. 11) steigt die Kurve für den 4 cm-Panzer von etwa 60 bis auf etwa 90, d. h. von dem Werte der Strahlungsintensität, der durch 12 cm Fe völlig absorbiert wird und bei normaler Absorption durch die ersten 4 cm Fe auf weniger als 66 % hätte herabgedrückt werden müssen, wurden bei Strahlen, die unter etwa 45° geneigt einfielen, von den ersten 4 cm Fe nur etwa 10 % fortgenommen, ein Ergebnis, für das zunächst keine Erklärung gegeben werden konnte. Zwar ließen sich gegen die Differenzbildung mancherlei Bedenken anführen, aber auch die Kurven für den gesamten Winkelbereich (Fig. 11), z. B. von 0 bis 63° zeigten, daß die ersten 4 cm Fe die betreffende Strahlung nur auf



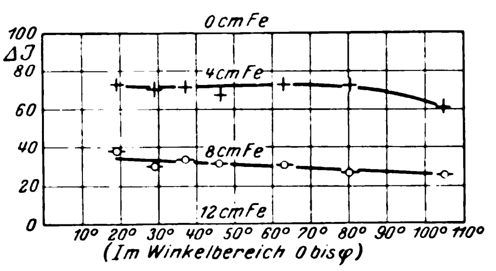
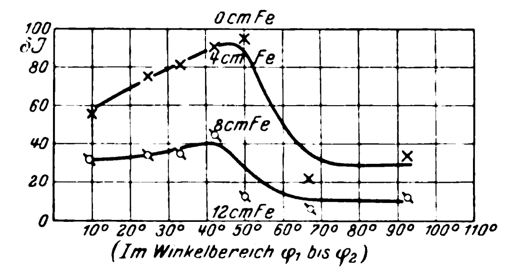




Fig. 10. **Davos**: Durchlässigkeit verschiedener Panzer in verschiedenen Richtungen. (Die Intensitäten hinter 0 und 12 cm Fe sind gleich 100 bzw. 0 gesetzt.)



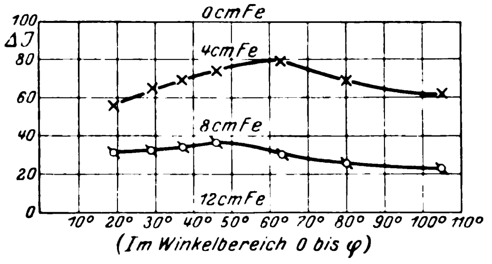




Fig. 11. **Muottas Muraigl**: Durchlässigkeit verschiedener Panzer in verschiedenen Richtungen. (Die Intensitäten hinter 0 und 12 cm Fe sind gleich 100 bzw. 0 gesetzt.)

79 % und die ersten 8 auf 30 % abschwächten. Der Panzer schien also nicht, wie zu erwarten, durch Absorption der weicheren Anteile eine Härtung hervorzubringen, sondern gerade den umgekehrten Effekt: Die zweiten 4 cm Fe absorbierten scheinbar mehr als die ersten. Die Erklärung brachten die folgenden ergänzenden Messungen in Königsberg.

§ 7. Streumessungen. In Ermangelung einer feineren Panzerunterteilung konnten in der Schweiz keine vollständigen Absorptionskurven aufgenommen werden. Dies war erst in Königsberg nach Ergänzung des Panzermaterials möglich. Um möglichst reine Höhenstrahlung,

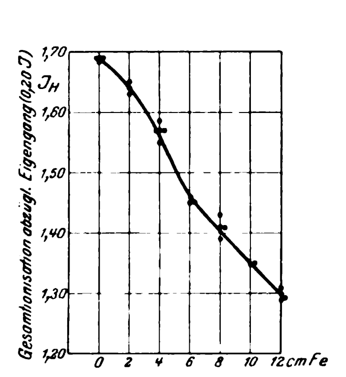



Fig. 12. Königsberg: Absorptionskurve für Eisen (im Winkel ± 46°, Einzelmessungen!).

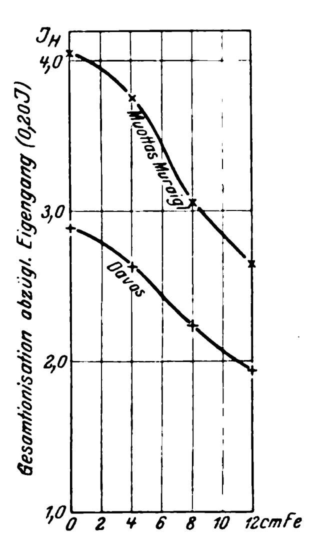



Fig. 13. Absorptionskurve für Eisen (im Winkel ± 63°).

unverfälscht durch Radiumstrahlung, zu erhalten, wurden hierbei die Panzer nur bis ± 46° geöffnet und in diesem Winkelbereich die Abnahme der Strahlung bei Hineinlegen von 0, 2, 4, 6, 8, 10, 12 cm Fe gemessen. Einige Tage konstanten Barometerstandes ermöglichen recht genaue Messungen, wovon Fig. 12 Zeugnis ablegen möge, die die Einzelmessungen enthält (Aufladung von — 0,4 bis + 0,4 Volt in 53 bis 67 Min., beim Zusammenfallen zweier Meßpunkte sind diese nebeneinander eingezeichnet, obwohl sie zur gleichen Abszisse gehören). Fig. 13 gibt die entsprechenden Kurven für Davos und Muottas Muraigl, allerdings mit nur zwei Zwischenpunkten und im anderen Winkel (± 63°), während Fig. 14 auf vorjährigen Messungen mit der alten Apparatur beruht, und in Königsberg im Winkel von ± 33° mit Blei aufgenommen ist, wobei

es sofort augenscheinlich ist, daß bei Blei der Kurvenverlauf ein anderer ist als bei Eisen.

Man kann für diese Absorptionskurven wohl keine andere Deutung finden als etwa die folgende, die hier zunächst nur ganz kurz angegeben werden soll; die durchdringende Strahlung erzeugt in dem absorbierenden Eisen trotz seines relativ hohen $Z$ eine weichere Streustrahlung, die trotz abnehmender Primärstrahlung wegen der Zunahme der absorbierenden Schicht, in der sie entsteht, so lange ansteigt, bis diese ausgedehnt genug und die Strahlung „gesättigt" ist. Dann verringert sie sich entsprechend der Abnahme der Primärstrahlung und liefert zu ihr eine proportionale Zusatzionisation. Vermöge ihrer größeren Weichheit bewirkt sie einen erheblichen Zusatz an Ionisation, der sich der Abnahme der Primärintensität überlagert. Ihre Intensität scheint stark vom Material des Absorbers (Gegensatz Eisen—Blei), und bei gleichem Streumaterial von der Wellenlänge der Primärstrahlung abzuhängen; denn der Anstieg der Durchlässigkeitskurven mit wachsendem Winkel (von 0 bis 50°, Fig. 11) deutet darauf hin, daß die Primärstrahlung beim Übergang vom senkrechten zum schrägen Einfall, wo weichere Komponenten verschwinden dürften, immer mehr Streustrahlung auslöst.

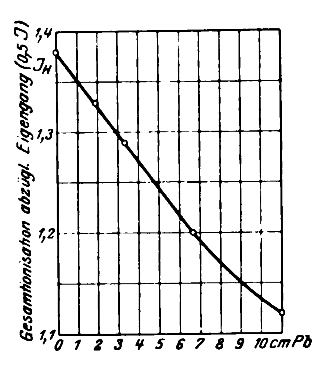


Fig. 14. Königsberg: Frühere Absorptionskurve für Pb (im Winkel ± 33°).

§ 8. **Bestimmung der Absorptionskoeffizienten.** Die Richtungs- und Absorptionsmessungen gaben die Möglichkeit, zwischen der durchdringenden und der radioaktiven Strahlung zu unterscheiden und den Anteil der kosmischen Strahlung zu berechnen, der durch den 12 cm-Fe-Panzer absorbiert worden war. Umgekehrt ließ sich daraus der Wert der Intensität ermitteln, der ohne Eisenabschirmung und ohne die störende Umgebungsstrahlung vorhanden gewesen wäre (Tab. 7). Zur Berechnung mußte dabei die Intensität der Höhenstrahlung für Winkel, die $> 50^0$ waren, entsprechend den Richtungsverteilungs- und Absorptionskurven geschätzt werden. Ein kleiner Fehler hierbei würde jedoch eine nur verhältnismäßig geringe Korrektion an der Gesamtintensität bedeuten. Dem Verfasser erschien diese Methode der einzige Weg zu sein, bei der unzweifelhaft vorhandenen Umgebungsstrahlung, die nur durch kosmische Strahlung hervorgerufene Ionisation in Luft zu be-

Tabelle 7.
Berechnung der Gesamtintensität der kosmischen Strahlung.

| Intensität der kosmischen Strahlung $J_H$ | Königsberg $J_H$ | Davos $J_H$ | Muottas Muraigl $J_H$ |
|---|---|---|---|
| Hinter 12 cm Fe (Gesamtionisation abzügl. 0,20 $J$ Eigengang und 0,02 bis 0,04 $J$ Umgebungsstrahlung) . . . . . . . . . . . . . . . . | 1,25 | 1,92 | 2,62 |
| Mehreinstrahlung bei Öffnung des Panzers im Winkel 0 bis 46° . . . . . . . . . . . . | 0,40 | 0,67 | 1,07 |
| Mehreinstrahlung bei Öffnung des Panzers im Winkel 46 bis 90° (geschätzt) . . . . . . | 0,20 | 0,31 | 0,43 |
| Gesamt . . . . . . . . . . . . . . . . . . . | 1,85 | 2,90 | 4,12 |

stimmen, und er vermißt leider bei manchen anderen Autoren genügend genaue Angaben darüber, wie sie die Umgebungsstrahlung gemessen und

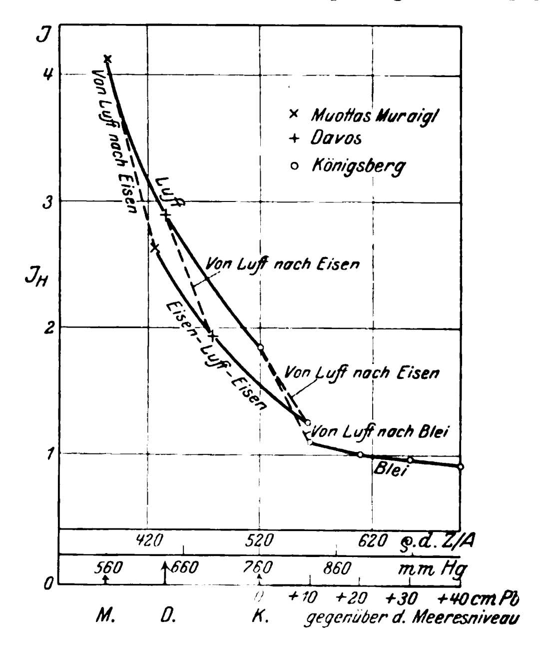



Fig. 15.
Intensität der durchdringenden Strahlung in Abhängigkeit von der Absorptionsschicht.

in Abzug gebracht haben. Luftwerte dürften deshalb immer mit einer gewissen Unsicherheit behaftet sein.

Fig. 15 enthält nur vom Verfasser ausgeführte Messungen unter Hinzu-fügung zweier von G. Hoffmann erhaltenen Werte für große Blei-

abschirmungen (30 und 40 cm Pb; Verfasser hat seiner Zeit mit so starken Bleiabschirmungen nur in einem kleinen Winkelbereich gearbeitet, dabei aber auch dieselben $\mu$-Werte erhalten). Als Abszisse sind untereinander cm Pb gegenüber dem Meeresniveau, mm Hg und $\varrho\,.\,d\,.\,Z/A$ von der Grenze der Atmosphäre an aufgetragen. Die Umrechnung erfolgte dergestalt, daß

$$(Z/A)_{\mathrm{Pb}} = 0{,}396, \qquad \varrho_{\mathrm{Pb}} = 11{,}3,$$
$$(Z/A)_{\mathrm{Fe}} = 0{,}466, \qquad \varrho_{\mathrm{Fe}} = 7{,}5,$$
$$(Z/A)_{\mathrm{Luft}} \sim 0{,}50, \qquad \varrho_{\mathrm{Hg}} = 13{,}6,$$

also $1\ \mathrm{cm\ Pb} = \frac{1}{1{,}52}\ \mathrm{cm\ Hg\ (Luft)} = \frac{1}{0{,}78}\ \mathrm{cm\ Fe}$ gesetzt wurde.

In Fig. 16 sind die entsprechenden Daten in logarithmischem Maße aufgetragen, und die aus zwei zusammengehörigen Messungen sich ergebenden scheinbaren mittleren Absorptionskoeffizienten beigefügt, wobei letztere je nach Art der Abschirmung nach entsprechenden Absorptionsgesetzen berechnet wurden. Für die Eisen- und Bleiabschirmungen konnte, da es sich um eine allseitig gleichmäßige Abschirmung handelte, das einfache $e^{-\mu d}$ Gesetz genommen werden, während für die Luftmessungen unter sich das $\Phi(\mu d)$ Gesetz benutzt werden mußte *).

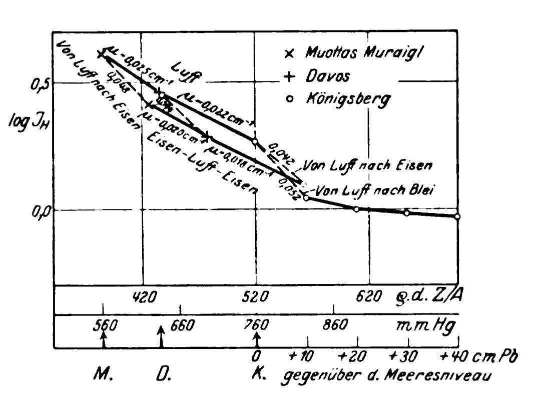



Fig. 16.
Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten von Dicke und Art des Absorbers.

Die gemessenen Intensitätswerte lassen sich deutlich in drei Gruppen trennen, die sich durch das benutzte Absorptionsmedium unterscheiden: Luft, Eisen und Blei. Leider war es diesmal noch nicht möglich, auch in größeren Höhen hinter starken Bleiabschirmungen zu messen, doch ist es wahrscheinlich, daß auch dort die Bleikurve unter der Eisenkurve liegen wird **. Man erkennt ferner mit wachsender Absorptionsschicht des

* Zahlenwerte für die Funktion $\Phi(\mu d)$ siehe unter anderem bei Meyer-Schweidler, Radioaktivität, S. 625.

** Inzwischen bestätigt durch neueste noch unveröffentlichte Messungen von G. Hoffmann. Es mag darauf hingewiesen werden, daß hierbei die Umhüllung

gleichen Mediums eine Abnahme der Absorptionskoeffizienten d. h. Zunahme der Härte. Zu völlig anderen Koeffizienten kommt man aber, wenn man das Absorptionsmittel wechselt und z. B. von Luft nach Eisen übergeht. Dabei ergeben sich wesentlich größere Werte der scheinbaren Absorptionskoeffizienten. Die Erklärung hierfür, die wiederum in Streustrahlung zu suchen ist, wird später gegeben werden.

Fig. 17 zeigt noch einmal in anderer Darstellung die Abhängigkeit der scheinbaren $\mu$-Werte von der Art des benutzten Absorptionsmittels und — bei gleichem Material — von der Absorberdicke. Als Ordinate

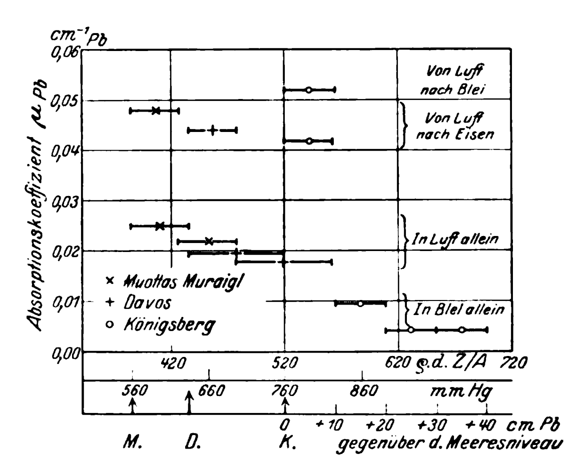



Fig. 17.

Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten von Dicke und Art des Absorbers. (Die wagerechten Striche geben den Bereich an, für den der errechnete mittlere Absorptionskoeffizient gilt.)

sind die errechneten $\mu$-Werte aufgetragen, die Länge der wagerechten Striche gibt den Bereich an, über den sich die der Berechnung zugrunde liegenden Messungen erstreckten.

---

mit dem allseitig 12 cm Fe-Panzer, der 9,4 cm Pb äquivalent war, auch einer entsprechenden Änderung der Höhe gleichgesetzt worden ist, obwohl dieses nicht ganz zutrifft, weil bei einer Höhenänderung die Absorptionsschicht in seitlicher Richtung größer ist als bei einer allseitig gleichmäßigen Umkleidung. Dasselbe gilt auch für die Bleimessungen. Für die hier zunächst in Betracht kommenden Fragen genügt aber diese Annäherung wegen des überragenden Anteils der senkrechten Strahlung, und bei Berechnung der Absorptionskoeffizienten ist der Unterschied durch Anwendung des jeweilig passenden Absorptionsgesetzes berücksichtigt worden.

## D. Dikussion der Messungen.

§ 9. Theoretisches. Nachdem bisher nur die Ergebnisse der Messungen und ihre Deutung in großen Zügen angegeben wurden, sollen nunmehr die Resultate unter gleichzeitigem Vergleich mit denen anderer Forscher einer kritischen Betrachtung unterzogen werden. Dazu dürfte es notwendig sein, die hierfür in Betracht kommenden theoretischen Zusammenhänge kurz darzustellen.

Nach bekannten Anschauungen zerlegen wir die Schwächung einer kurzwelligen $\gamma$-Strahlung in Streuung und Absorption, setzen also $\mu = \sigma + \tau$. Nach Compton ist

$$\sigma = \frac{1}{1 + \frac{2\Lambda}{\lambda}} \cdot \sigma_0, \quad \text{worin} \quad \Lambda = \frac{h}{mc} = 0{,}0242\,\text{Å}$$

die Comptonwellenlänge und

$$\sigma_0 = \frac{8\pi}{3} \cdot \frac{e^4}{c^4 . m^2} = 6{,}64 . 10^{-25}$$

die klassische Streuung pro Elektron bedeuten. Für $\tau$ setzen wir $\tau = b . \lambda^3 . Z^3$, und darin für $b$ den Richtmyerschen Wert $2{,}29 . 10^{-2}$. Endlich beziehen wir $\mu$ statt auf das einzelne Elektron auf das Zentimeter ($\mu = Z/A . N . \varrho . \mu_e$) und erhalten dann mit Hoffmann* die numerische Beziehung:

$$\mu_{\text{Pb}} = \frac{\lambda_{\text{Å}}}{\lambda_{\text{Å}} + 0{,}0484} \cdot 1{,}80 + 34{,}2 . 10^3 . \lambda^3_{\text{Å}}.$$

Hierin kann zur Wellenlängenberechnung für das kleine hier in Betracht kommende $\mu$ der Anteil, der durch wahre Absorption verloren geht, vernachlässigt werden; die Schwächung erfolgt also nur durch Streuung. Dann ergibt sich $\lambda = \mu/37{,}2$. Rechnen wir statt nach Compton nach der Diracschen Formel** und setzen $\sigma = \sigma_0 \cdot \frac{3}{4\frac{\Lambda}{\lambda}}$, so erhalten wir entsprechend $\lambda = \mu/60$.

Da bei gegebener Wellenlänge die Streuung $\sigma$ nach Ahmad und Stoner*** der ersten Potenz der Atomnummer, die Absorption $\tau$ dagegen der dritten Potenz proportional ist, wird bei gegebener Wellenlänge mit abnehmender Ordnungszahl des Absorbers der Anteil an Streuung

* G. Hoffmann, ZS. f. Phys. **36**, 256, 1926.

** P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. **109**, 206, 1925; **111**, 422, 1926.

*** N. Ahmad und E. C. Stoner, Proc. Roy. Soc. **106**, 8, 1924.

immer mehr den an Absorption übertreffen. Diese Vorgänge sind bereits in neuester Zeit von G. **Hoffmann*** eingehend erörtert worden. Die von ihm diskutierte Anwendung des Comptonprozesses auf die durchdringende Strahlung führte zu dem Resultat, daß sich der Primärstrahlung $J_p$ eine Zusatzstrahlung $J_z$ überlagert, die sich durch konsekutive Comptonprozesse aus $J_p$ bildet und über alle Wellenlängen verteilt, aber im wesentlichen um einen relativ engen Kegel um den Primärstrahl zusammengezogen ist: $J = J_p + J_z = J_p (1 + \varepsilon)$.

Dieser „Streukoeffizient" $\varepsilon$ muß eine Funktion der Ordnungszahl sein, die mit wachsendem $Z$ abnimmt. Für das genügend ausgedehnte Medium geben Absorptionsmessungen von $J = J_p + J_z$ trotzdem den Absorptionskoeffizienten der Primärstrahlung, weil dort die Zusatzstreustrahlung sich im Gleichgewicht befindet, „gesättigt" ist und zu der Primärstrahlung nur ein ihr proportionales Zusatzglied liefert. Ist dagegen das Absorptionsmedium noch nicht genügend dick, die Streustrahlung also noch nicht im Gleichgewicht, so erhält man in dieser Übergangszone, je nach der Reihenfolge der angewandten Absorbentien, hiervon stark abweichende Resultate. Beim Übergang von einem Medium niederer Ordnungszahl nach einem solchen höherer Atomnummer wird $\varepsilon$ von $\varepsilon_z$ auf $\varepsilon_{z+n}$ abfallen, und eine scheinbar sehr starke Absorptionsfähigkeit der Strahlung vortäuschen**, während im umgekehrten Falle sogar eine Zunahme der Ionisation denkbar wäre, wie sie auch von G. Hoffmann nachgewiesen werden konnte. Er konnte nämlich zeigen (G. Hoffmann, l. c.), daß bei Einbringung eines 12 cm dicken Aluminiumpanzers innerhalb eines 20 cm starken Pb-Panzers eine Ionisationserhöhung um etwa 0,1 $J$ auftrat und sich ebenso große Ionisation ergab, wie mit nur 12 cm Pb allein.

Durch diese Streueinflüsse werden die ganzen Absorptionsmessungen der durchdringenden Strahlung auf eine andere Grundlage gestellt. Es fragt sich nun, wieweit die Messungen des Verfassers mit diesen hier kurz rekapitulierten Überlegungen in Übereinstimmung zu bringen sind.

§ 10. Über die Maximalhärte und Wellenlänge der Hessschen Strahlung. Als ein besonders wichtiges Resultat der bisherigen Messungen ist die in § 4 beschriebene Restgangsmessung der neuen Hoch-

* G. Hoffmann, Ann. d. Phys. 82, 413, 1927 u. Schr. d. Königsb. Gelehrt. Ges. 4, 1, 1927.

** Verfasser vermutete bereits in seiner vorigen Arbeit (l. c.) in dem außerordentlich starken Abfall der Höhenstrahlungsintensität innerhalb der ersten cm Pb nach Luft diesen „Sprung" in der Absorptionskurve.

drucktemperatur anzusehen, die die Unsicherheit der vorjährigen Arbeit in betreffs des Restganges beseitigt, und für die Höhenstrahlung im Meeresniveau hinter 10 cm Pb zu dem Werte

$$1{,}32\, J_{\text{Gesamt}} - 0{,}20\, J_{\text{Rest}} - 0{,}02\, J_{\text{Umgeb.}} = 1{,}10\, J_{\text{H}}$$

führt. Das ergibt für die damalige Apparatur einen Restgang von

$$1{,}62\, J_{\text{Gesamt}} - 1{,}10\, J_{\text{H}} - 0{,}02\, J_{\text{Umgeb.}} = 0{,}50\, J_{\text{Rest}},$$

also genau so groß, wie er aus den Schwankungsmessungen errechnet worden war (Annahme I der damaligen Arbeit). Hiermit ist jetzt der Beweis dafür erbracht, daß in der kosmischen Strahlung eine Komponente von ungeheurer Durchdringungsfähigkeit erhalten ist, die im Meeresniveau schon mehr als die Hälfte der gesamten Ionisation (abzüglich Restgang) bewirkt, und erst durch äußerst starke Abschirmungen absorbiert werden kann. Da die Annahme II der damaligen Arbeit fallen zu lassen ist, gelten für die Absorptionskoeffizienten dieser Komponente nach Messungen von G. Hoffmann und vom Verfasser (siehe Fig. 17 und 19 der damaligen Arbeit) die Werte $\mu_{\text{Pb}} = 0{,}0042$ bzw. $0{,}0047\,\text{cm}^{-1}$. Der erstere Hoffmannsche Wert ist der genauere. Ihm entspricht eine Halbwertsdicke von 165 cm Pb.

Will man die Wellenlänge berechnen, so muß man berücksichtigen, daß die Gültigkeit der dafür in Betracht kommenden Formel (§ 9) für dieses Gebiet noch nicht erwiesen ist, und die Extrapolation deshalb nur beschränkten Wert hat. Unter diesen Einschränkungen errechnet sich für diese bis jetzt härteste Strahlung eine Wellenlänge von 0,11 X-E. oder $1{,}1 \cdot 10^{-12}$ cm nach Compton und 0,07 X-E. nach Dirac.

Diese Werte liegen noch wesentlich tiefer als bisher von anderen Autoren angegeben. Aus seinen Wassermessungen schloß Millikan* auf einen Absorptionskoeffizienten von $\mu_{\text{H}_2\text{O}} = 3{,}0 \cdot 10^{-3}$ bei geringen und $1{,}8 \cdot 10^{-3}\,\text{cm}^{-1}$ bei größeren Versenktiefen, woraus er Wellenlängen von 6,3 bzw. $3{,}8 \cdot 10^{-12}$ cm berechnete. Letzteres ist der kleinste von anderen Autoren bisher gefundene Wert**.

* R. A. Millikan und G. H. Cameron, Phys. Rev. **27**, 851, 1926.

** In einer soeben erschienenen neueren Arbeit gibt Millikan jetzt für $\mu_{\text{H}_2\text{O}}$ statt 3,0 bis 1,8, 2,5 bis $1{,}5 \cdot 10^{-3}\,\text{cm}^{-1}$ an. (Phys. Rev. **31**, 171, 1928.) Die Angaben von Herrn Büttner (ZS. f. Geophys. **4**, 181, 1927), daß sich aus seinen Bleimessungen $\lambda$-Werte von 8,0 bis $1{,}6 \cdot 10^{-12}$ cm errechnen ließen, muß auf einem Irrtum beruhen. Die $\mu/\varrho$-Werte, die Herr Büttner gefunden hat, liegen alle, wie aus seiner Zusammenstellung S. 179 der betreffenden Arbeit hervorgeht, zwischen 3 und $12 \cdot 10^{-3}$ cm, woraus sich $\lambda$ zu 6 bis $24 \cdot 10^{-12}$ cm ergeben würde. Anmerkung bei der Korrektur: In einer vorläufigen Mitteilung (Nature, Januar 1928) gibt Millikan nunmehr als kürzeste von ihm gefundene Wellenlänge $\lambda = 0{,}21$ X-E. an (nach Compton).

Leider hat Herr Millikan den Restgang seiner Apparatur nicht auch — wie Verfasser — durch Messungen hinter sehr starken Abschirmungen bestimmt, sondern nur festgestellt, daß bei tieferem Versenken des Apparates um einige Meter Wasser eine weitere Abnahme der Ionisation (sie betrug immer noch 3,6 $J$) innerhalb der Meßfehler nicht mehr konstatiert werden konnte, und deshalb diese Ionisation als Eigengang des Apparates angesprochen. Eine Wiederholung der Wassermessungen und Ausdehnung auf größere Tiefen bei Verwendung von Apparaten mit kleinem wohlbekannten Restgang, dürfte deshalb zu erwägen sein. Sie dürfte dann auch eine Bestätigung der Bleimessungen und der harten Strahlung sein und den Nachweis erbringen, ob vielleicht neben diesen schon exorbitant harten Komponenten noch durchdringendere vorhanden sind.

Die Frage nach der Maximalhärte der durchdringenden kosmischen Strahlung ist aus folgendem Grunde von großem Interesse. Bekanntlich ist der Energiebedarf der Erzeugung der bisher bekannten durchdringenden Strahlung so groß, daß über ihre Quellen zunächst noch völlige Unkenntnis herrscht und darüber bereits mannigfache Vermutungen ausgesprochen worden sind *. Berechnet man für die hier neu gefundene und bis jetzt als härteste Strahlung bekannte Wellenlänge von 0,07 X-E. die Energie, so findet man, daß sie $h\nu = \frac{hc}{\lambda} = 2{,}81 \,.\, 10^{-4}$ Erg beträgt, was einer „Voltgeschwindigkeit“ von 177 Millionen Volt entspricht. Andererseits ist die Energie, die beim hypothetischen Zerfall eines Wasserstoffatoms und völliger Umwandlung seiner Materie in Energie entstehen müßte, gegeben durch

$$\Delta m \,.\, c^2 = 1{,}0078 \,.\, 1{,}65 \,.\, 10^{-24} \,.\, 9{,}00 \,.\, 10^{20} = 1{,}50 \,.\, 10^{-3} \text{ Erg.}$$

Die hierbei freiwerdende Energie ist also nur noch fünfmal größer als die zur Erzeugung der harten Strahlung erforderliche Menge. Man darf daher gespannt sein, ob sich bei weiteren Messungen mit noch größeren Abschirmungen noch härtere Komponenten zeigen werden, deren Energiebedarf sich der obigen Zahl noch mehr nähern, und die uns dann einen Beweis dafür geben würden, daß die Strahlung bei solchen Vorgängen entstanden sein dürfte. Eine experimentelle Nachprüfung des Comptonprozesses für möglichst kurzwellige $\gamma$-Strahlung und Klärung des Zu-

* Literatur darüber s. bei Meyer-Schweidler, Radioaktivität, S. 610, 1927

sammenhangs zwischen Absorption und Wellenlänge für dieses Gebiet erscheint dazu ebenfalls notwendig.

§ 11. Über Absorption und Streuung. Während im Meeresniveau und bei noch stärkeren Abschirmungen hauptsächlich diese enorm durchdringende Komponente die Ionisation hervorruft, ist in größeren Höhen, also bei geringeren Luftmassen als Absorbentien, die Intensität wesentlich stärker, als daß sie nur durch diese Strahlung hervorgerufen sein könnte, und zeigt auch wesentlich andere Durchdringungsfähigkeiten. Besonders interessant sind die Ergebnisse, die bei Anwendung verschiedener Absorptionsmedien erhalten wurden (Fig. 15, 16, 17). Die Kurven in Fig. 15 und 16 sind ein eindringlicher Beweis dafür, daß sich verschiedene Intensitäten ergeben, je nach dem Absorptionsmittel, mit welchem man mißt. Nach den in § 9 angeführten Betrachtungen erkennen wir nunmehr auch den Grund: die in Luft gemessenen Ionisationswerte übersteigen deshalb die hinter Eisen gemessenen ganz erheblich (bei gleicher Abszisse!), weil in Eisen weniger Streustrahlung ausgelöst bzw. sie stärker absorbiert worden ist. Fig. 15 ermöglicht es, den Anteil an Streustrahlung abzulesen. Für Davos ergibt sich z. B., daß von den dort in Luft gemessenen $2{,}9\,J$ mindestens $0{,}4\,J$ (das Mehr gegenüber der Eisenkurve), wahrscheinlich aber noch bedeutend mehr (auch das Eisen streut und es fehlen leider noch die Messungen mit Blei als dem am wenigsten streuenden praktisch noch verwertbaren Absorptionsmittel) durch Streustrahlung hervorgerufen sind.

Diese Streustrahlung kann die Messungen der Absorptionskoeffizienten ganz erheblich fälschen, wenn man sie nicht entsprechend berücksichtigt. Als Absorptionskoeffizienten der Primärstrahlung hat man die mit einem genügend ausgedehnten Absorptionsmedium gefundenen Werte zu betrachten, wobei in Fig. 15 und 16 die oberste Kurve durch Absorption mit Luft, die zweite ebenfalls durch Absorption mit Luft, aber nach Wegnahme eines — überall gleichen — Teiles der Luftstreustrahlung durch 12 cm Fe, die dritte endlich durch Absorption mit Blei gewonnen sind. Diese Werte können untereinander verglichen werden (Fig. 17). Sie zeigen mit zunehmender Absorberdicke — von der Grenze der Atmosphäre an gerechnet — einen Gang nach unten (von $\mu_{Pb} = 0{,}025$ bis $0{,}0042\ \mathrm{cm}^{-1}$) und sind ein Beweis dafür, daß die primäre durchdringende Strahlung nicht homogen ist. Sie sprechen auch dafür, daß die gesamte Luftmasse der Atmosphäre genügt, um die Luftstreustrahlung zu sättigen. Denn wenn sich die Streustrahlung noch nicht im Gleich-

gewicht befände, müßte im Gegensatz zu den Meßergebnissen mit zunehmender Absorberdicke, d. h. in diesem Falle abnehmender Höhe der scheinbare Absorptionskoeffizient zunehmen, wie aus untenstehender stark schematischen Fig. 18 ersichtlich ist.

Bedeutend größere scheinbare Absorptionskoeffizienten erhält man aber, wenn man mit dem Absorptionsmedium von Luft nach Eisen bzw. Blei übergeht, hervorgerufen durch die in dem Absorptionsmittel höherer Ordnungszahl stärker absorbierte Streustrahlung des Mediums geringeren $Z$ bzw. durch die geringere Streustrahlung des Mediums höherer Atomnummer. Hierbei liegt der Bleiabsorptionswert — ganz im Sinne obiger Ausführungen — noch über dem entsprechenden Eisenwert. Diese Absorptionskoeffizienten — wenn man hier überhaupt von solchen sprechen will — geben also nicht, wie von anderer Seite bisher angenommen *, den Absorptionskoeffizienten der primären Höhenstrahlung, sondern den des ganzen Strahlengemisches einschließlich der sehr stark beteiligten Streustrahlung. Da auch in dem letzten Teile der ersten 12 cm Fe (nach Luft) noch nicht der Absorptionskoeffizient der Primärstrahlung erreicht wird, sondern der Wert immer noch wesentlich darüber liegt, kann geschlossen werden, daß 12 cm Fe noch nicht zur Sättigung der Streustrahlen genügen.

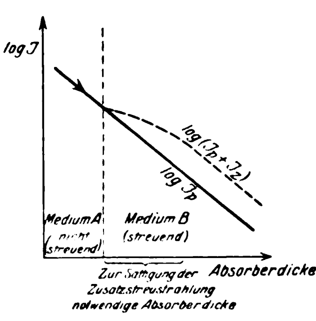


Fig. 18. Über die Zusatzstreustrahlung.

Einen schönen Beweis für das Vorhandensein der am Eisen durch die kosmische Strahlung ausgelösten Sekundärstrahlung geben die in Muottas Muraigl, Davos und besonders sorgfältig in Königsberg ausgeführten Absorptionsmessungen (Fig. 12 und 13). Wenn andere Forscher einen solchen Effekt nicht haben feststellen können, so dürfte das daran liegen, daß sie teils nicht mit reiner Höhenstrahlung (siehe z. B. G. Hoffmann, Ann. d. Phys. 82, 413, 1927, wo die Umgebungsstrahlung des Kellerraums den Effekt verdecken mußte), teils mit Panzern noch höherer Ordnungszahl gearbeitet haben (z. B. Blei bei V. F. Hess, Phys. ZS. 28, 882, 1927). In anderer Form hat dagegen G. Hoffmann (siehe

* Siehe z. B. die Angaben von Herrn Büttner über die große Weichheit der Höhenstrahlung beim Absorbieren mit Blei nach Luft (ZS. f. Geophys. 4, 179, 1927).

obige Arbeit) die Streustrahlung in Aluminium schon früher nachgewiesen (§ 9, Ende).

Auch die ganzen Absorptionsmessungen in verschiedenen Richtungen in Davos und Muottas Muraigl (Fig. 10 und 11) deuten auf den Streueffekt. Ob allerdings die Streuung bei der von den Seiten kommenden, also durch Filterung auf dem längeren Luftwege härteren Höhenstrahlung wirklich so stark zunimmt, wie aus Fig. 11 hervorzugehen scheint, oder ob dies durch die geometrischen Verhältnisse von Panzer und Ionisationsraum vorgetäuscht ist, können erst weitere Versuche zeigen.

Es bleibt nun noch kurz darzulegen, welchen Einfluß diese Streuung auf die Gültigkeit der Richtungsmessungen (Fig. 9) haben kann. Nach dem bisher Dargelegten muß man annehmen, daß die durch die ersten 12 cm Fe absorbierte Strahlungsintensität zu einem großen Teile auf Streustrahlung beruht. Da aber bei den ausgedehnten Luftmassen die Streustrahlung sich im Gleichgewicht mit der Primärstrahlung befinden dürfte, darf man sie ihr proportional setzen. Nach den Betrachtungen von Millikan* und G. Hoffmann** ist wegen des starken Intensitätsabfalls mit wachsendem Streuwinkel die Streustrahlung nur um einen kleinen Kegel (10 bis 20°) um den Primärstrahl zusammengezogen, also auch gerichtet. Deshalb dürften die Intensitäts- und Richtungsverteilungskurven (Fig. 9), die sich also eigentlich auf die Streustahlung beziehen, auch von denen der Primärstrahlung ein einigermaßen zutreffendes Bild entwerfen. Auf die nur bedingte Übereinstimmung der gefundenen Kurven mit der unter Annahme eines mittleren Absorptionskoeffizienten ($\mu_{Pb} = 0{,}026\,\mathrm{cm}^{-1}$) errechneten, ist bereits früher hingewiesen.

§ 12. Versuch einer Darstellung der kosmischen Strahlung durch zwei Komponenten. Die Messungen der Absorptionskoeffizienten der primären kosmischen Strahlung zeigen einwandfrei (siehe besonders Fig. 17) eine ständige Härtung mit zunehmender Absorptionsschicht. Es schien deshalb naheliegend, den Versuch zu machen, die Zunahme der Höhenstrahlungsintensität mit wachsender Höhe, die durch Einführung eines einzigen Absorptionskoeffizienten nicht erklärt werden konnte, mit Hilfe mehrerer Komponenten zu deuten und sich dabei zunächst auf zwei zu beschränken. Es mag hierbei aber von vornherein betont sein, daß Verfasser damit nicht sagen will, es seien nur diese beiden Komponenten vorhanden; es ist als wahrscheinlicher

* R. A. Millikan und G. H. Cameron, Phys. Rev. 27, 851, 1926.
** G. Hoffmann, Schr. d. Königsb. Gel. Ges. 4, 1, 1927.

anzusehen, daß die Primärstrahlung ein ganzes Wellenband umfassen wird. Die Zerlegung in zwei Komponenten soll zunächst nur den Zweck haben, zu zeigen, wieweit und innerhalb welcher Grenzen man praktisch mit ihnen die vorhandenen Meßresultate einheitlich erklären kann.

Dieser Zerlegung stellt sich insofern eine gewisse Schwierigkeit entgegen, als meine Messungen in größerer Höhe nur mit Luft und Eisen, im Meeresniveau und darunter nur mit Blei ausgeführt waren, so daß wegen der verschiedenen Zusatzstreustrahlungen die Intensitäten nicht ohne weiteres vergleichbar waren. Nur ein Punkt (Königsberg) ist mit allen drei Absorbentien gemessen worden. Da es sich hier zunächst um einen Versuch handelt, sind aus den Luft- und Eisenpunkten für Muottas Muraigl und Davos und den drei Punkten (Luft, Eisen, Blei) für Königsberg die wahrscheinlichen Bleiwerte für Muottas Muraigl und Davos extrapoliert worden. Es sei ausdrücklich betont, daß diese Extrapolation mit allem Vorbehalt ausgeführt worden ist und dringend der experimentellen Bestätigung bedarf und daß auf ihrer Gültigkeit die hier gezogenen Folgerungen beruhen.

In Fig. 19 bedeuten $M_L$, $D_L$, $K_L$ für die drei Stationen die gemessenen Luftwerte, $M_{\mathrm{Fe}}$, $D_{\mathrm{Fe}}$, $K_{\mathrm{Fe}}$ die gemessenen Eisenwerte (12 cm Fe) und $K_{\mathrm{Pb}}$ die gemessenen Königsberger Bleiwerte mit 10 bis 40 cm Bleiabschirmung. ($M_{\mathrm{Pb}}$) und ($D_{\mathrm{Pb}}$) sind dann die eben besprochenen extrapolierten Bleiwerte für Muottas Muraigl und Davos (hinter 10 cm Pb).

Aus den Königsberger Bleimessungen mit starken allseitigen Abschirmungen hatte sich ein Absorptionskoeffizient von $\mu_{\mathrm{Pb}} = 0{,}0042\,\mathrm{cm}^{-1}$ ergeben. Dieser Wert soll unter der Annahme, daß keine weitere Härtung eintritt, als der Absorptionskoeffizient der harten Komponente der durchdringenden Strahlung angesehen werden ($\mu_{\mathrm{hart}}$). Ihre Intensität beträgt im Meeresniveau hinter 20 cm Pb 1,0 $J$, wobei diese ganze Ionisation als Primärintensität angesetzt und etwa noch vorhandene Zusatzstreustrahlung des Bleies vernachlässigt worden ist. Hieraus sind nach dem $\Phi(\mu d)$-Gesetz die Intensitäten dieser Komponente für größere Höhen extrapoliert worden und diese von den Bleiwerten $M_{\mathrm{Pb}}$, $D_{\mathrm{Pb}}$ und $K_{\mathrm{Pb}}$ subtrahiert. Die übrigbleibenden Intensitäten ergeben dann, nach dem $\Phi(\mu d)$-Gesetz analysiert, eine weiche Komponente der durchdringenden Strahlung, welche einem Absorptionskoeffizienten $\mu_{\mathrm{Pb}} = 0{,}05\,\mathrm{cm}^{-1}$ entspricht ($\mu_{\mathrm{weich}}$). In größerer Höhe überwiegt diese vollständig, in Muottas Muraigl sind beide etwa gleich stark und in geringerer Seehöhe kommt die harte Komponente mehr und mehr zur Geltung, um schließlich vom Meeresniveau an fast allein noch übrigzubleiben. Die Summe der

**beiden Komponenten gibt in Fig. 19 die Kurve $J_{\mathrm{hart}} + J_{\mathrm{weich}}$. Die so errechneten Intensitäten beziehen sich auf eine Bleiatmosphäre. In Luft kommt noch die Streustrahlung der Luft hinzu, die, wie die Versuche in Muottas Muraigl, Davos und Königsberg zeigen, bei der Umrechnung von Blei- auf Luftwerte einen Verstärkungsfaktor von der ungefähren Größe 1,4 erfordert. Hierbei ist zunächst der Streufaktor für beide Komponenten als gleich stark angenommen. Die so gewonnene Kurve $J_{\mathrm{hart}} + J_{\mathrm{weich}}$ mit Streustrahlung gibt dann die zu erwartende Zunahme der Ionisation**

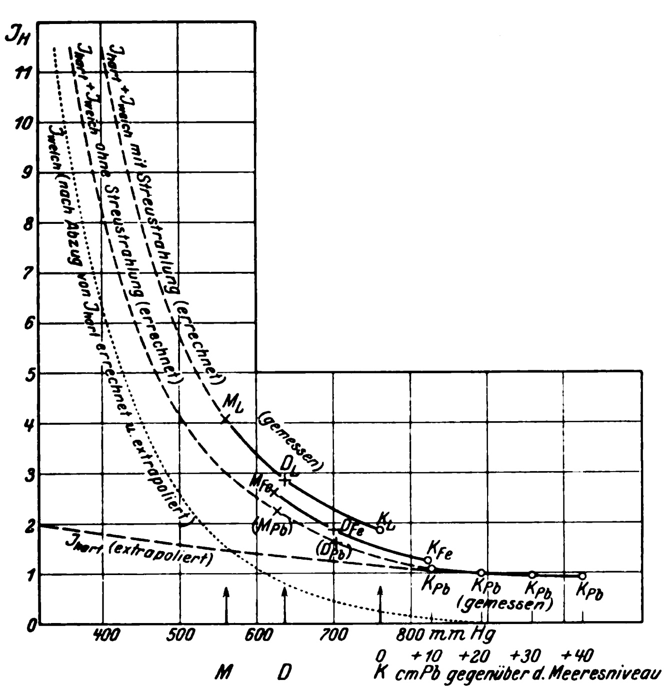



Fig. 19. Gemessene und berechnete Zunahme der durchdringenden Strahlung mit der Höhe.

in Luft mit wachsender Höhe unter der Annahme der beiden Komponenten $\mu_{\mathrm{hart}}$ und $\mu_{\mathrm{weich}}$ plus Streustrahlung. Fig. 20 zeigt dieselben Resultate in logarithmischem Maßstab.

Vergleicht man hiermit die von anderen Autoren gemessenen Werte, so ist zunächst festzustellen, daß die Messungen in größerer Höhe zwischen den einzelnen Forschern noch stark differieren. Die × Werte sind die von Millikan in einer soeben erschienenen Arbeit* angegebenen Werte

* R. A. Millikan und G. H. Cameron, Phys. Rev. **31**, 163, 1928.

in Wasser, der Wert ⊠ ist von ihm in Luft gemessen (nach Ansicht des Verfassers sind sämtliche Werte von **Millikan** um etwa $0{,}5\,J$ zu niedrig angegeben, da bei den Versenkmessungen die durchdringende Strahlung noch nicht völlig absorbiert und der Restgang deshalb zu hoch in Abzug gebracht sein dürfte). Diese Werte passen sonst durchweg recht gut in den ganzen Kurvenverlauf. Wenn **Millikan** sie trotzdem anders deutet und ohne die Annahme einer weichen Komponente von etwa $\mu_{Pb} = 0{,}05\,\text{cm}^{-1}$

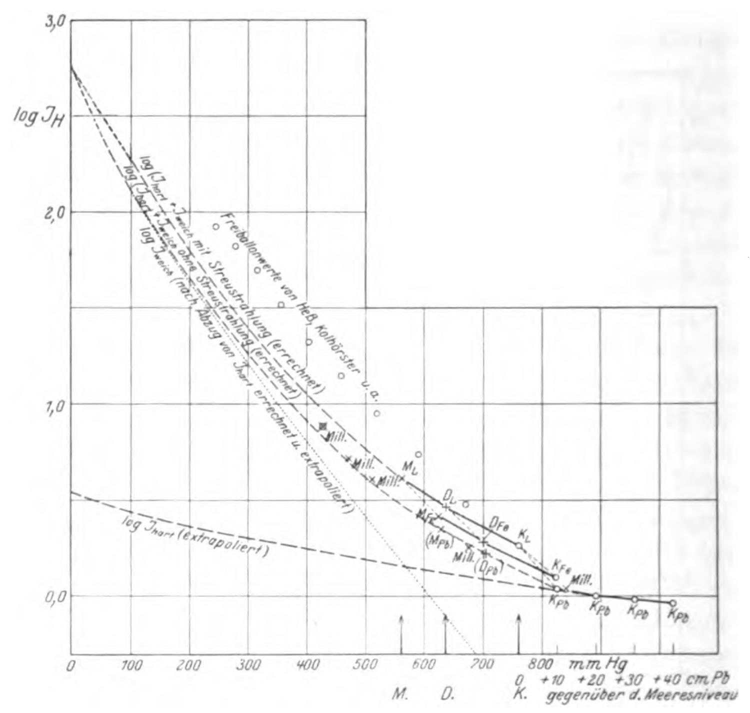



Fig. 20. Gemessene und berechnete Zunahme der durchdringenden Strahlung mit der Höhe.

auskommt, so dürfte das daran liegen, daß er die ganz harte Komponente ($\mu_{Pb} = 0{,}0042\,\text{cm}^{-1}$) bisher noch nicht gefunden hat und sie deshalb auch nicht — wie das hier geschehen — berücksichtigen konnte. Entscheidend dafür sind wohl die Messungen in noch größeren Höhen. Da dürften aber die Freiballonwerte von **Hess**, **Kolhörster** u. a. den **Millikan**schen Pilotballonwert, der nur etwa 25% der sonst gefundenen Intensität gab und in Fig. 20 nicht eingezeichnet ist*, an Wahrschein-

* R. A. Millikan und I. S. Bowen, Phys. Rev. **27**, 353, 1926.

lichkeit übertreffen. Diese Werte (entnommen Meyer-Schweidler, Radioaktivität, S. 604) sind in Fig. 20 mit ⊙ bezeichnet. Vergleicht man sie mit der errechneten Intensitätskurve, so ist offensichtlich, daß sich die Apparaturen voneinander durch einen Eichfaktor unterscheiden. Da die Punkte im wesentlichen auf einer Kurve liegen, welche der berechneten annähernd parallel geht, können sie — ihre Richtigkeit untereinander vorausgesetzt — als Beweis dafür angesehen werden, daß in diesen sehr großen Höhen die Intensitätszunahme so erfolgt, wie sie einer Strahlung mit dem Absorptionskoeffizienten $\mu_{\mathrm{Pb}} = 0{,}05\,\mathrm{cm}^{-1}$ entspricht, und würden damit die Notwendigkeit des Vorhandenseins einer solchen Strahlung belegen. Es dürfte aber erforderlich sein, zur exakten Klärung der Zusammensetzung der kosmischen Strahlung die Messungen mit einheitlichen, sauber arbeitenden Apparaturen auf einen möglichst großen Höhenbereich auszudehnen.

Die hypothetische Zerlegung in die beiden Komponenten $\mu_{\mathrm{hart}} = 0{,}0042$ und $\mu_{\mathrm{weich}} = 0{,}05\,\mathrm{cm}_{\mathrm{Pb}}^{-1}$, führt also bei den bisherigen Messungen über die Zunahme der Intensität mit wachsender Höhe zumindest zu keinem Widerspruch, wenn man Fig. 20 noch nicht als Bestätigung auffassen will. Es fragt sich nun, ob und wieweit sich mit dieser Zerlegung die gefundenen Richtungsverteilungen erklären lassen.

In Fig. 9 stellte bekanntlich die ausgezogene Linie die theoretisch berechnete Verteilungskurve für $\mu_{\mathrm{Pb}} = 0{,}026\,\mathrm{cm}^{-1}$ dar, die sich der beobachteten Treppenkurve noch am besten, aber auch nicht vollständig anschloß. Nunmehr soll versucht werden, auch die Richtungsverteilungen aus den beiden angenommenen Komponenten $\mu_{\mathrm{hart}}$ und $\mu_{\mathrm{weich}}$ zusammenzusetzen.

Bezeichnen wir mit $J_{\mathrm{hart}}$ und $J_{\mathrm{weich}}$ die Primärintensitäten der harten und weichen Komponente, mit $\varepsilon_H$ und $\varepsilon_w$ die betreffenden Streukoeffizienten in Luft, mit $\mu_H$ und $\mu_w$ die Absorptionskoeffizienten der Primärstrahlung und mit $\mu'_H$ und $\mu'_w$ die der Streustrahlung und endlich mit $d$ die Dicke der Absorberschicht, mit der die Strahlung in jeder Richtung untersucht wurde (in diesem Falle 12 cm Fe gleich 9,4 cm Pb), so ist der von der Absorberschicht $d$ absorbierte Teil der Strahlung

$$\begin{aligned}\Delta J = & \left[J_{\mathrm{hart}}\left(1 - e^{-\mu_H d}\right) + \varepsilon_H \cdot J_{\mathrm{hart}}\left(1 - e^{-\mu'_H d}\right)\right] \\ & + \left[J_{\mathrm{weich}}\left(1 - e^{-\mu_w d}\right) + \varepsilon_w \cdot J_{\mathrm{weich}}\left(1 - e^{-\mu'_w d}\right)\right].\end{aligned}$$

Hiervon ist für jede Komponente das erste Glied berechenbar. Dagegen können die zweiten Glieder, da nur die Summe der beiden absorbierten

Streustrahlungen bekannt ist, nur unter der vereinfachenden Annahme berechnet werden, daß $\varepsilon_H = \varepsilon_w$ und $\mu'_H = \mu'_w$ ist. Unter dieser Vereinfachung sind die theoretischen Richtungsverteilungskurven für jede der beiden Komponenten mit solchen Zahlenfaktoren multipliziert, daß ihre Inhalte den obigen Klammerausdrücken [ ] gleich werden. Die Summe der beiden Kurven gibt dann die zu erwartende Richtungsverteilung, wie sie unter Einwirkung der beiden Komponenten und Berücksichtigung der Streustrahlung entsteht. Diese so gewonnenen Kurven sind in Fig. 9 gestrichelt eingezeichnet. Wenn sie sich auch den beobachteten Treppenkurven noch nicht in allen Teilen anschmiegen, so ist die Übereinstimmung mit ihnen doch zweifelsohne besser als die der Kurven, die mit nur einem Absorptionskoeffizienten ($\mu_{Pb} = 0{,}026\,cm^{-1}$) gewonnen worden waren. Ungeklärt muß aber noch bleiben, ob es sich bei der vom Boden kommenden Strahlung wirklich um normale Umgebungsstrahlung oder um umgewandelte, sehr weiche Höhenstrahlung handelt (Millikan).

## E. Über Schwankungen und Barometereffekt.

§ 13. Informatorische Schwankungsmessungen. Wie bereits in der Einleitung erwähnt, war es nicht Zweck der vorliegenden Apparatur, die in größerer Höhe etwa auftretenden Schwankungen der Hessschen Strahlung eingehend zu untersuchen. Dazu reichte einmal bei der Fülle der sonstigen Aufgaben die kurze Zeit des Schweizer Aufenthalts nicht aus und andererseits war hierzu im hiesigen Institut von G. Hoffmann eine wesentlich genauere Apparatur entwickelt worden, die kurz hinterher in Muottas Muraigl zur Aufstellung kam. Dennoch war es notwendig, sich über die eventuell in größeren Höhen auftretenden Schwankungen zu informieren, weil dadurch, wenn sie wirklich von der von anderen Beobachtern gefundenen Größe waren, die Genauigkeit der oben beschriebenen Messungen stark beeinträchtigt worden wäre. Herr Büttner korrigierte ja sogar im Meeresniveau* seine sonstigen Messungen nach der täglichen Periode der Höhenstrahlung. Diese Schwankungsmessungen gingen also zeitlich allen anderen Beobachtungen in Muottas Muraigl voraus und werden nur hier zum Schluß dargestellt.

Zur Ausführung der Messungen wurde die Apparatur so weit mit dem 12 cm Fe-Panzer umgeben, daß die Hesssche Strahlung in einem

* K. Büttner, ZS. f. Geophys. 2, 188, 1926, Heft 5.

Winkelbereich von ± 63° von oben her ungehindert in das Ionisationsgefäß einstrahlen konnte, so daß bis auf wenige Prozente fast die gesamte kosmische Strahlung überhaupt zur Wirksamkeit kam (weichere Komponenten kommen unter größerem Winkel kaum mehr durch und härtere werden auch durch den 12 cm-Panzer nur wenig geschwächt). Andererseits war durch den Panzer bis zu diesem Winkel die gesamte Umgebungsstrahlung so gut wie ganz und nur bis auf die eventuell aus der

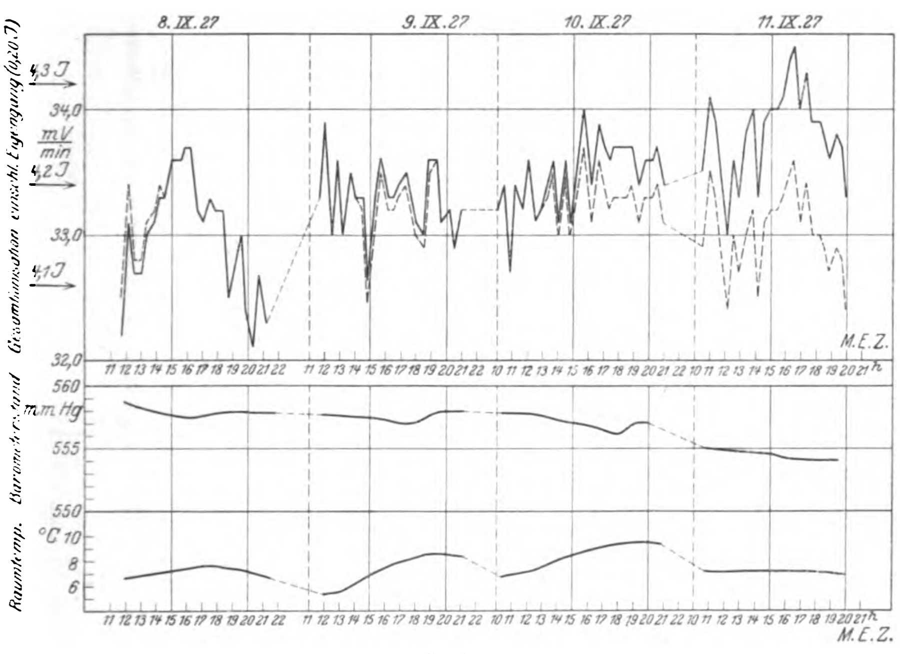



Fig. 21.
**Muottas Muraigl 2500 m Schwankungsmessungen. ± 63° kein Panzer, sonst 12 cm Fe. Änderung von Gesamtionisation, Luftdruck und Temperatur.**

Luft selber kommenden Anteile abgeschirmt. Damit schienen einwandfreie Versuchsbedingungen gegeben.

Da die Intensität der kosmischen Strahlung auf Muottas Muraigl so stark war, daß bei dieser Abschirmung bereits in etwa 24 Minuten eine Aufladung von — 0,4 bis + 0,4 Volt vor sich ging und diese (etwa 40 Skalenteile) auf etwa 1 % genau gemessen werden konnte, wurde visuell beobachtet. Das Ergebnis der über vier Tage ausgedehnten und sich nur auf die Tagesstunden beschränkenden Versuche ist in Fig. 21 enthalten, wo die entsprechenden Barometerstände und Raumtemperaturen

mit angegeben sind. Da die Beobachtungen in eine Zeit schlechten Wetters fielen, konnte auch trotz der relativ wenigen Messungen der Zusammenhang zwischen Ionisation (man beachte, daß bei allen diesen Schwankungsmessungen der Restgang in Höhe von 0,20 *J* nicht abgezogen ist) und Luftdruck festgestellt werden. wie er sich in Fig. 22 zeigt. Die Ziffern bei den Meßpunkten geben die Zahl der Einzelmessungen an, die in den Bereich (von 0,5 zu 0,5 mm) fallen. Es folgt

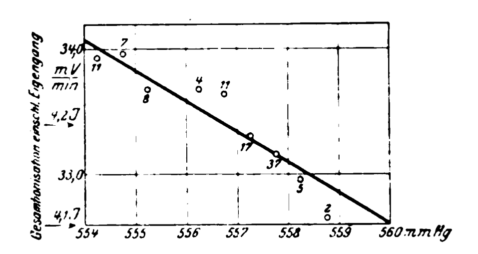



Fig. 22.
**Muottas Muraigl 2500 m, ± 63° keine Abschirmung. sonst 12 cm Fe-Panzer. Änderung der Gesamtionisation mit dem Luftdruck.**

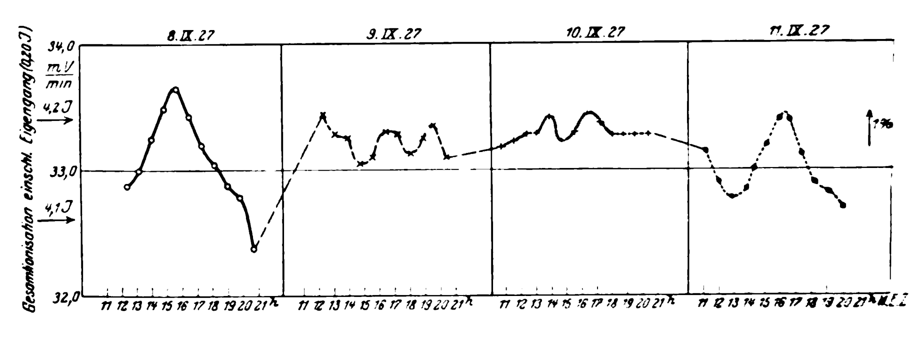



Fig. 23.
**Muottas Muraigl 2500 m, ± 63° kein Panzer, sonst 12 cm Fe. Änderung der Gesamtionisation mit der Zeit.**

daraus, daß einer Abnahme des Luftdrucks um 1 mm eine Zunahme der Strahlung um 0,25 mV/min = 0,0315 *J* entspricht, was auf die Intensität der Hessschen Strahlung umgerechnet (Gesamtionisation abzüglich 0,20 *J*) etwa 0,8 %/mm Hg ausmacht. Hiernach wurden die bei verschiedenen Barometerständen gemessenen Ionisationswerte auf $b = 558$ mm korrigiert. Diese Werte sind durch die gestrichelten Verbindungslinien gekennzeichnet.

Zur besseren Übersicht sind in Fig. 23 immer vier aufeinanderfolgende korrigierte Einzelmessungen zu einem Mittelwert vereinigt worden, der also die mittlere Intensität bei einer Summationsdauer von 100 Minuten angibt. Man erkennt daraus sofort, daß gewisse, die Fehlergrenzen übersteigende Schwankungen auftreten, daß sie aber von

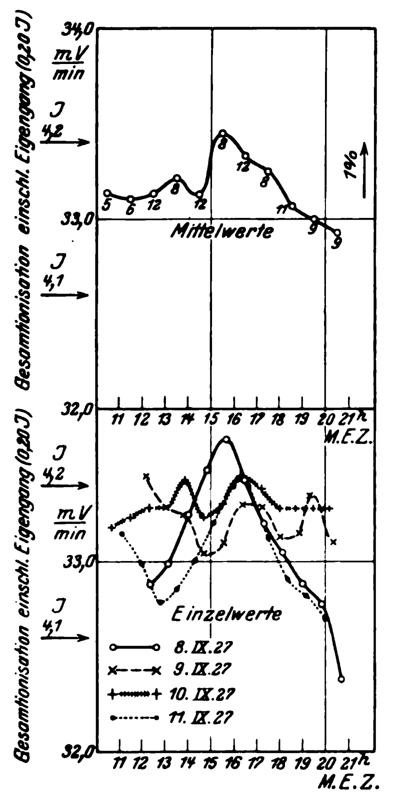



Fig. 24. Änderung der Gesamtionisation mit der Zeit. Muottas Muraigl 2500 m, ± 63° kein Panzer, sonst 12 cm Fe.

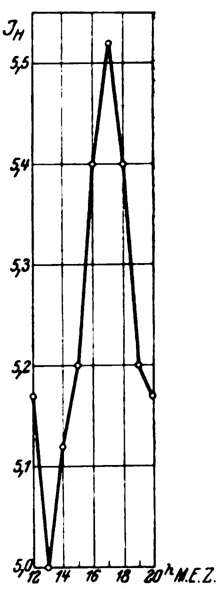



Fig. 25. Büttner: Guslarferner 2800 m Mittelwerte, 14. bis 27. August 1926.

Tag zu Tag stark verschieden sind. So betragen die Extremdifferenzen am 8. September 4,2 %, am 9. September dagegen nur 1,3 %, am 10. September sogar nur 0,8 % der Höhenstrahlungsintensität, während sie am 11. September wieder auf 2,3 % anstiegen und auch die ganze Kurve dieses Tages eine gewisse Ähnlichkeit mit der vom 8. September nicht verkennen läßt. (Fig. 24, unten.)

Zweifellos treten also stark wechselnde Schwankungen auf und eine einfache Summation über nur so wenige Tage ist daher nicht unbedenklich. Tut man es dennoch, so sieht man (Fig. 24, oben, die Ziffern geben die Zahl der Einzelmessungen), daß in der Mittelwertskurve, wo sämtliche korrigierten Einzelmessungen der vier Tage, die innerhalb einer Stunde liegen, zu Mittelwerten vereinigt sind, nur noch eine kleine, die Beobachtungsfehler aber sicherlich übersteigende Schwankung von 1,7 % Extremdifferenz übrigbleibt. Fig. 25 stellt dagegen in gleichem Maßstab die Schwankung der Höhenstrahlung dar, wie sie Herr Büttner in 2800 m Höhe, also nur 300 m höher, am Guslarferner durch Mittelwertbildung über 14 Tage (14. bis 27. August 1926) erhalten hat*.

Es ergibt sich also jetzt auch in größerer Höhe ein ähnlicher Gegensatz zwischen den Messungen anderer Autoren (Kolhörster, Büttner) und denen des Verfassers wie bisher im Meeresniveau**. Auf

* K. Büttner, ZS. f. Geophys. 4, 172, 1927.

** Die Interpretation, die neuerdings Herr Büttner (ZS. f. Phys. 45, 588, 1927) von der früheren Arbeit des Verfassers gibt und die ohne nähere Begründung aus den Messungen ein gegenteiliges Resultat errechnet, muß ganz entschieden abgelehnt werden. Die Extremdifferenz der Schwankungen betrug damals $0{,}029\,J$ bei $1{,}77\,J_0 - 0{,}50\,J_R = 1{,}27\,J_H$ gleich 2,3 % und deckte sich völlig mit den Fehlergrenzen, während Herr Büttner bei seinen Messungen im Meeresniveau ohne Bleiabschirmung, die nach den bisherigen Annahmen über die Ursache einer möglichen Schwankung die Extremdifferenzen nur vergrößern könnte, eine solche von 0,2 bis $0{,}3\,J$ bei $2{,}0\,J$ Höhenstrahlungsintensität, also 10 bis 15 % gefunden hatte. Verfasser muß es als irreführend betrachten, wenn in obiger Arbeit Herr Büttner bei seinen eigenen Messungen die Schwankungen in Prozenten der gesamten Höhenstrahlungsintensität angibt (wie bisher auch immer üblich), bei den Messungen des Verfassers dagegen die Schwankung nur auf den Teil der Strahlung bezieht, der innerhalb der benutzten Bleiabschirmung ($\pm 33^0$) frei einstrahlen konnte. Selbstverständlich werden — wenn überhaupt — zenitnahe Strahlen besonders stark schwanken; wenn Herr Büttner also die Schwankungsgröße dieser Strahlen angeben will, muß er berücksichtigen, daß auch bei seinen Messungen ohne Bleiabschirmung die Seitenstrahlung wegen der starken Luftabschirmung und der dort nur noch durchkommenden härteren Strahlen einen praktisch konstanten Anteil liefert, der zur Berechnung der Schwankung zenitnaher Strahlen abzuziehen wäre. Dann dürfte aber das Verhältnis der von Herrn Büttner und dem Verfasser gemessenen Schwankungsgrößen — in beiden Fällen auf zenitnahe Strahlen bezogen — wohl wieder dasselbe sein, wie damals vom Verfasser in bezug auf die gesamten Strahlungsintensitäten angegeben (5 : 1 bis 10 : 1).

Die weitere Annahme von Herrn Büttner, daß vielleicht durch den Bleipanzer tiefer liegende Strahlungszentren fortgenommen und dadurch die Schwankungen bei dem Verfasser kleiner geworden seien, dürfte durch den Hinweis entkräftet werden, daß Herr Kolhörster (Berliner Sitzber. 1927, S. 98, Nr. 11) bei

den zunächst nur informatorischen Charakter dieser Messungen sei nochmals hingewiesen. Zweifellos geht aus ihnen aber hervor, daß in dieser Höhe größere, die Meßfehlergrenze übersteigende Schwankungen auftreten, die jedoch von Tag zu Tag stark wechseln und im Mittel um ein Vielfaches kleiner sind als von den obengenannten Autoren angegeben. Dabei bleibt es zunächst noch ungeklärt, ob die Ursache dieses Wechsels in dem Emissions-, Absorptions- oder Streuprozeß zu suchen ist.

Für die Frage nach der Herkunft der Strahlung ist es aber gleichgültig, wie groß die Schwankungen sind, wenn sich nur irgendwelche Beziehungen zwischen ihnen und anderen Ereignissen einwandfrei feststellen lassen. Da sie von Tag zu Tag stark wechseln, können nur langfristige Registrierungen mit einer Apparatur, deren Einzelmeßfehler unter der Größe dieser Schwankungen bleibt, endgültige Klarheit in dieses Problem bringen. Man darf deshalb gespannt sein, welche Ergebnisse die große Hoffmannsche Versuchsanordnung zeigen wird, die diesen Ansprüchen genügt.

Anmerkung bei der Korrektur: Von dieser Apparatur liegen zurzeit die Ergebnisse von etwa 1300 Registrierstunden vor, die sich auf fortlaufende Meßreihen im Oktober, Dezember 1927 und Januar, März 1928 verteilen. Barometerschwankungen markieren sich entsprechend der Meßgenauigkeit sehr deutlich in den Intensitäten, unter Umständen in den Stundenwerten einer einzigen Tagesregistrierkurve. Die auf gleichen Barometerstand reduzierten Messungen zeigen Schwankungen von einer durchschnittlichen Amplitude in den Stundenwerten von $\pm$ 1 %. Die teils kurzzeitigen, teils über viele Stunden sich hinziehenden Intensitätsänderungen lassen den Einfluß eines zunächst noch unbekannten meteorologischen Faktors erkennen. Vielleicht besteht ein Einfluß von Temperatur und Luftschichtung auf die Streustrahlung. Jedenfalls kann von einer klaren, einfachen sternzeitlichen Periode der Schwankungen keine Rede sein; es bedarf eines sehr angedehnten Materials, um aus dem

---

seinen Messungen im Jungfraujochtrichter, der nur $\pm 22^0$ frei ließ, dieselben Maxima und Minima, nur prozentual verstärkt, fand wie ohne Trichterausblendung.

Verfasser kann nur nochmals betonen, daß nach seinen damaligen Messungen die periodischen Schwankungen der durchdringenden Strahlung im Meeresniveau, wenn sie überhaupt vorhanden sind, wie auch damals angegeben wurde, „fünf- bis zehnmal kleiner“ sein müssen als von Herrn Büttner angegeben und dann, bezogen auf die gesamte, dort wirksame Höhenstrahlungsintensität, innerhalb $\pm$ 1 % liegen müßten.

Intensitätsverlauf exakte Aussagen über die Herkunft der Strahlung zu gewinnen (nach persönlicher Mitteilung von Herrn Prof. G. Hoffmann).

Es erscheint dem Verfasser hiernach verfrüht, auf die Messungen anderer Autoren in noch größeren Höhen und die angebliche Abhängigkeit der Schwankungen von der Sternzeit einzugehen, solange sie nicht mit genaueren Apparaturen wiederholt und die Gründe aufgeklärt sind, weshalb in den bisher vom Verfasser untersuchten Höhen (0 bis 2300 m) Schwankungen von der angeblichen Größe nicht haben bestätigt werden können*.

§ 14. Über den Barometereffekt. Bei den Intensitätsschwankungsmessungen auf Muottas Muraigl war auch wiederum ein Einfluß des Barometerstandes auf die Ionisation festgestellt worden, wie Fig. 11 zeigt. Zwar konnte er wegen der geringen Zahl der Messungen nicht mit der Genauigkeit ermittelt werden, wie seinerzeit im Meeresniveau (E. Steinke, l. c.), doch ist er unverkennbar und die sich daraus ergebende Änderung von $-0{,}25$ mV/min $= 0{,}0315\ J$ pro mm Hg sicher nur auf 5 bis 10% richtig. Da bei den Messungen die Strahlung innerhalb $\pm 63^\circ$ frei einstrahlen konnte und dann erst der 12 cm Fe-Panzer einsetzte, hat fast die gesamte Höhenstrahlung zur Ionisation beigetragen. Denn von der gemessenen Gesamtionisation von $4{,}25\ J$ verbleiben nach Abzug von $0{,}20\ J$ Eigengang und $0{,}02\ J$ noch durchkommender Umgebungsstrahlung $4{,}03\ J$ für die kosmische Strahlung, während der mit Hilfe der Richtungsmessungen ermittelte Gesamtwert $4{,}12\ J$ betrug. Eine Änderung von 1 mm Hg entspricht also einer Änderung von $\frac{0{,}0315}{4{,}03} = 0{,}78\,\%$ der Höhenstrahlung und für den mittleren Absorptionskoeffizienten ergäbe sich dann nach dem $\Phi(\mu d)$-Gesetz $\mu_{Pb} = 0{,}043\ \mathrm{cm}^{-1}$.

Dieses Resultat ist höchst bemerkenswert. Es zeigt nämlich, daß aus der Änderung der Ionisation durch Luftdruckschwankungen am gleichen Orte sich ein wesentlich größerer Absorptionskoeffizient ergibt als aus den Messungen in verschiedenen Höhen, die doch letzten Endes auch nur Messungen bei verschiedenen Barometerständen sind ($\mu_{Pb}$ aus Barometeränderungen $0{,}043\ \mathrm{cm}^{-1}$, aus Höhenänderung $0{,}025\ \mathrm{cm}^{-1}$). Verfasser kommt

* Auf die interessante Arbeit von Herrn A. Corlin (Astron. Nachr. 231, Nr. [illegible], 1927) sei hier zwar hingewiesen, jedoch betont, daß ihre experimentellen Grundlagen noch durchaus nicht als gesichert angesehen werden können.

hier zu demselben Ergebnis wie bei seinen Messungen im Meeresniveau, wo sich aus den Luftdruckmessungen ebenfalls ein Absorptionskoeffizient ergab, der den erwarteten weit übertraf und mit dem bei Absorption mit nur wenigen Zentimetern Pb (nach Luft) sich ergebenden Wert übereinstimmte*. Das $\mu_{Pb} = 0{,}052\,\mathrm{cm}^{-1}$ bezieht sich, wie aus der Figur zu entnehmen ist, sowohl auf die Messungen mit wenigen Zentimetern Pb als auf diejenigen bei Abnahme des Luftdrucks. Da der durch die verschiedene Streustrahlung beim Übergang von einem Absorptionsmedium zum anderen nur vorgetäuschte Absorptionskoeffizient nicht für die primäre Strahlung zutreffen kann, die Luftdruckänderungen aber, weil sie sich auf ein homogenes Medium beschränken, den Koeffizienten der Primärstrahlung geben müßten, klafft hier ein Widerspruch, der zunächst noch nicht geklärt werden kann. Es ist vielleicht möglich, daß noch andere mit den Luftdruckschwankungen konform gehende meteorologische Einflüsse dabei eine Rolle spielen.

Verfasser hatte bereits in seiner früheren Arbeit auf diese sich schon im Meeresniveau ergebenden Widersprüche besonders hingewiesen. Neuerdings hat Herr Kolhörster eine Bemerkung zu diesem „Barometereffekt“ veröffentlicht**, mit der Verfasser sich leider nicht einverstanden erklären kann. Herrn Kolhörster ist bei seinen Rechnungen insofern ein bedauerlicher Irrtum unterlaufen, als er übersehen hat, daß in dem Diagramm (Fig. 8, S. 582 der damaligen Arbeit) die Ionisationswerte sich auf die gesamte in dem Gefäß erzeugte Ionisation beziehen, daß also zur Berechnung des Höhenstrahlungsanteils der Eigengang der Apparatur abzuziehen ist; ferner ist zu beachten, daß sich die Luftdruckänderung nur bei dem Teil der durchdringenden Strahlung bemerkbar macht, der bei der benutzten Bleiabschirmung ($\pm 33^0$) noch frei einstrahlen kann. Daß der durch die 20 cm Pb noch hindurchgehende harte Anteil bei den geringen Luftdruckänderungen praktisch als konstant angesehen werden kann, dürfte daraus hervorgehen, daß bei Erhöhung des allseitigen Panzers von 10 auf 20 cm Pb die gesamte Ionisation nur um 0,1 $J$ sank (l. c. S. 595). Es ist Herrn Kolhörster anscheinend entgangen, daß auch Verfasser in seiner Arbeit — aber unter Berücksichtigung dieser Punkte — den Barometereffekt zur Berechnung des Absorptionskoeffizienten benutzt hat (siehe S. 596 und 598). In Fig. 19 der damaligen Arbeit bezieht sich der angegebene Absorptions-

* Siehe ZS. f. Phys. **42**, 598, 1927, Fig. 19.
** W. Kolhörster, ebenda **44**, 754, 1927.

koeffizient $\mu_{Pb} = 0{,}052\,\mathrm{cm}^{-1}$ im Mittel sowohl auf die Blei- als auch auf die Luftdruckmessungen. Verfasser hatte ja auch damals schon ausdrücklich auf die Diskrepanzen aufmerksam gemacht, die sich aus diesem großen Wert ergaben. Das Resultat von Herrn Kolhörster, daß sich aus dem vom Verfasser gemessenen Barometereffekt ein Absorptionskoeffizient errechnen ließe, der mit den sonst üblichen Angaben übereinstimmte, ist demnach, als auf nicht erfüllten Voraussetzungen beruhend, abzulehnen. Die neuen Messungen des Verfassers in größerer Höhe bestätigen ja auch, daß hier noch Diskrepanzen bestehen, an deren Lösung erst durch weitere Messungen gearbeitet werden muß.

---

Die vorliegenden umfangreichen Untersuchungen konnten nur dadurch ausgeführt werden, daß ihnen von allen Seiten die weitestgehende Unterstützung zuteil wurde.

In erster Linie habe ich Herrn Professor G. Hoffmann zu danken, mit dessen Einvernehmen die Arbeit ausgeführt wurde. Die Möglichkeit ständiger Rücksprache während der Vorbereitungen erleichterte das Vorwärtskommen ganz bedeutend.

Herrn Professor W. Kaufmann schulde ich für die Bereitstellung der Institutsmittel zum Bau der Apparate und für sein warmes, förderndes Interesse, das er dem Fortgang der Untersuchungen entgegenbrachte, großen Dank.

Die Messungen in der Schweiz wurden durch das überaus große Entgegenkommen des Physikalisch-Meteorologischen Observatoriums Davos ermöglicht. Für die Umsicht und Energie, mit der man mir dort bei Überwindung der zahlreichen Schwierigkeiten behilflich war, bin ich den Herren vom Institut, insbesondere Herrn Professor Dr. C. Dorno und dem jetzigen Leiter Herrn Dr. F. Lindholm zu großem Dank verpflichtet. Endlich habe ich der Rhätischen Bahn, insbesondere Herrn Direktor Bener, für die Großzügigkeit zu danken, mit der der kostenfreie Transport der Apparatur und die Stellung des Sonderzuges zu den Tunnelmessungen ausgeführt wurden, desgleichen Herrn Direktor Bindschädler von der Drahtseilbahn Muottas Muraigl für die Transporte nach Muottas Muraigl.

Für das große Entgegenkommen bei der rechtzeitigen und sachgemäßen Lieferung der Apparaturen sei den ausführenden Firmen bestens gedankt, insbesondere den Mannesmannwerken Düsseldorf, die den Stahl-

behälter lieferten, und der Waggonfabrik Steinfurt Königsberg i. Pr., die die äußerst schwierige Herstellung des komplizierten Panzers in uneigennütziger Weise übernommen hatte.

Die Geldmittel für Bau und Beschaffung der Apparate waren von der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft und der Helmholtzgesellschaft bewilligt, während die Kosten der Expedition teils von der Königsberger Gelehrten Gesellschaft, teils vom Königsberger Universitätsbund, teils auch vom Physikalisch-Meteorologischen Observatorium Davos getragen wurden. Ihnen allen sei hiermit aufrichtig gedankt.

Die Arbeiten werden fortgesetzt.

Königsberg i. Pr., I. Physikalisches Institut der Universität,
März 1928.

# Verbreiterung der Debye-Scherrerschen Linien von kaltbearbeitetem Wolframdraht und Wolframband als Funktion der Glühtemperatur und Glühdauer.

Von **A. E. van Arkel** und **W. G. Burgers** in Eindhoven (Holland).

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 31. März 1928.)

Die Abhängigkeit der Linienverbreiterung in Röntgenaufnahmen von kaltgezogenem Wolframdraht und gewalztem Wolframband von Glühtemperatur und Erhitzungsdauer wurde durch Photometrieren der Linien des Kupfer-$K\alpha$-Dubletts untersucht. Die Aufnahmen der Drähte bzw. Bändchen wurden unter möglichst gleichen Versuchsbedingungen gemacht. Als Maß für die Schärfe eines Dubletts wurde das Verhältnis $U$ der Intensität im Maximum der stärksten Linie ($\alpha_1$) und im Minimum zwischen den beiden Linien betrachtet. $U$ wurde für ein bestimmtes Dublett [(321) im Falle der Drähte, (400) im Falle der Bändchen] bestimmt aus dem mit einem Mollschen Mikrophotometer hergestellten Photogramm des Dubletts, unter Zuhilfenahme einer experimentell ermittelten Intensität-Schwärzungskurve. Es zeigt sich, daß für Drähte oder Bändchen aus demselben Material die Schärfe des Dubletts zufolge des Glühens schnell zunimmt. Beim Glühen auf Temperaturen, wobei Rekristallisation nicht oder nicht merkbar stattfindet, erreichen die $U$-Werte eines bestimmten Dubletts für ein bestimmtes Material einen für jede Temperatur ungefähr konstanten Endwert. Die Linien werden zufolge der Erhitzung schärfer, aber bei jeder Temperatur bleibt eine gewisse Unschärfe übrig.

Röntgenaufnahmen von vielen kaltbearbeiteten Metallen zeigen eine Verbreiterung der Linien. Davey* hat diesen Effekt vielleicht zum ersten Male beobachtet. Der eine von uns** hat die Meinung ausgesprochen, daß durch die inneren Spannungen, welche nach der Kaltbearbeitung im Metall zurückbleiben, eine Gitterstörung eintritt, die die Verbreiterung der Linien hervorruft.

Wenn man eine Zersplitterung der Kristallite als Ursache der Verbreiterung ansehen würde, so wäre es schwer zu verstehen, warum der Effekt nicht bei allen Metallen auftritt, und warum die Verbreiterung beim Erhitzen des Metalles auf Temperaturen unterhalb der Rekristallisationstemperatur wieder schnell verschwindet. In späteren Arbeiten*** wird dann auch angenommen, daß die Verbreiterung von Gitterstörungen infolge innerer Spannungen herrührt.

* W. P. Davey, Gen. Electr. Rev. **28**, 588, 1925.

** A. E. van Arkel, Physica **5**, 208, 1925; Naturw. **13**, 662, 1925.

*** F. S. Goucher, Phil. Mag. (7) **2**, 289, 1926; K. Becker, ZS. f. Phys. **42**, 226, 1927; S. Sekito, Sc. Rep. Tôhoku Imp. Univ. **16**, 343, 1927; U. Dehlinger, ZS. f. Krist. **65**, 615, 1927; Frhr. von Göler und G. Sachs, ZS. f. Metallkde. **19**, 410, 1927.



Im folgenden werden wir noch einige Experimente anführen, die nach unserer Meinung diese Auffassung stützen.

Wenn wirklich Spannungen die Verbreiterung der Linien verursachen, so ist es klar, daß diese Spannungen niemals die Elastizitätsgrenze des Materials überschreiten können. Nun ist die Elastizitätsgrenze eine Funktion der Temperatur. Wenn ein kaltbearbeitetes Metall auf eine bestimmte Temperatur erhitzt wird, wird der Höchstwert der Spannung durch die Elastizitätsgrenze bei dieser Temperatur bedingt. Man kann also erwarten, daß beim Erhitzen die Spannungen schnell bis auf diesen Maximalwert zurückgehen und sich dann nicht weiter ändern. Diese Anschauung ist unabhängig davon, wie man sich die Spannungen im Metall verteilt denkt. Ausgehend von einem bestimmten Anfangszustand gehört zu jeder Temperatur ein bestimmter Endzustand der Spannungsverteilung. Alle Eigenschaften des Materials, die von dieser Spannungsverteilung abhängig sind, werden also ebenfalls beim Erhitzen auf eine bestimmte Temperatur einen Endwert erreichen, der nur von dieser Temperatur abhängt

Wenn wir uns auf den Standpunkt stellen, daß alle Eigenschaften, die sich bei der Kaltbearbeitung ändern, in erster Linie durch die Spannungsverteilung bedingt sind, und daß die eventuelle Kristallzersplitterung einen sekundären Einfluß hat, so werden alle diese Eigenschaften die soeben besprochene Temperatur-Zeit-Abhängigkeit zeigen müssen.

Eine Größe, die in dieser Richtung untersucht worden ist, ist die Änderung des spezifischen Widerstandes von kaltgezogenem Wolframdraht; diese wurde von Geiss und van Liempt* bestimmt.

Das von Geiss und van Liempt aufgestellte Diagramm (Fig. 2, l. c.) zeigt deutlich, wie für jede Temperatur ein praktisch konstanter Endwert erreicht wird. Die genannten Forscher deuten jedoch ihre Resultate anders, als wir es hier tun**. Als Ursache der Änderung der Materialeigenschaften zufolge Kaltdeformation betrachten sie eine Änderung der Elektronenkonfiguration der Atome***.

* W. Geiss und J. A. M. van Liempt, ZS. f. Metallkde. 18, 216, 1926.

** Siehe auch W. Geiss und J. A. M. van Liempt, ZS. f. Phys. 45, 631, 1927.

*** Selbstverständlich wollen wir nicht bestreiten, daß im deformierten Gitter die Elektronenkonfiguration der Atome eine andere ist als im undeformierten Gitter, weil eben im deformierten Metall die Atomabstände sich ein wenig geändert haben, und jedes Atom sich also in einem anderen Kraftfeld befindet. Der Unterschied zwischen den beiden Auffassungen ist nur der, daß Geiss und van Liempt die Atomdeformation als die primäre Ursache der Änderungen der Materialeigenschaften auffassen, während wir uns auf den Standpunkt stellen, daß die Deformation der Atome durch die Spannungen bedingt ist.

Intensitätsverlauf exakte Aussagen über die Herkunft der Strahlung zu gewinnen (nach persönlicher Mitteilung von Herrn Prof. G. Hoffmann).

Es erscheint dem Verfasser hiernach verfrüht, auf die Messungen anderer Autoren in noch größeren Höhen und die angebliche Abhängigkeit der Schwankungen von der Sternzeit einzugehen, solange sie nicht mit genaueren Apparaturen wiederholt und die Gründe aufgeklärt sind, weshalb in den bisher vom Verfasser untersuchten Höhen 0 bis 2500 m Schwankungen von der angeblichen Größe nicht haben bestätigt werden können*.

§ 14. Über den Barometereffekt. Bei den informatorischen Schwankungsmessungen auf Muottas Muraigl war auch wiederum ein Einfluß des Barometerstandes auf die Ionisation festgestellt worden, wie Fig. 22 zeigt. Zwar konnte er wegen der geringen Zahl der Messungen nicht mit der Genauigkeit ermittelt werden, wie seinerzeit im Meeresniveau (E. Steinke, l. c.), doch ist er unverkennbar und die sich daraus ergebende Änderung von — 0,25 mV/min = 0,0315 $J$ pro mm Hg sicherlich auf 5 bis 10 % richtig. Da bei den Messungen die Strahlung innerhalb $\pm 63^0$ frei einstrahlen konnte und dann erst der 12 cm Fe-Panzer einsetzte, hat fast die gesamte Höhenstrahlung zur Ionisation beigetragen. Denn von der gemessenen Gesamtionisation von 4,25 $J$ verbleiben nach Abzug von 0,20 $J$ Eigengang und 0,02 $J$ noch durchkommender Umgebungsstrahlung 4,03 $J$ für die kosmische Strahlung, während der mit Hilfe der Richtungsmessungen ermittelte Gesamtwert 4,12 $J$ betrug. Eine Änderung von 1 mm Hg entspricht also einer Änderung von $\frac{0,0315}{4,03} = 0,78\,\%$ der Höhenstrahlung und für den mittleren Absorptionskoeffizienten ergäbe sich dann nach dem $\Phi(\mu d)$-Gesetz $\mu_{Pb} = 0,043\,\mathrm{cm}^{-1}$.

Dieses Resultat ist höchst bemerkenswert. Es zeigt nämlich, daß aus der Änderung der Ionisation durch Luftdruckschwankungen am gleichen Orte sich ein wesentlich größerer Absorptionskoeffizient ergibt als aus den Messungen in verschiedenen Höhen, die doch letzten Endes auch nur Messungen bei verschiedenen Barometerständen sind ($\mu_{Pb}$ aus Barometeränderungen 0,043 cm$^{-1}$, aus Höhenänderung 0,025 cm$^{-1}$. Verfasser kommt

* Auf die interessante Arbeit von Herrn A. Corlin (Astron. Nachr. **231**, Nr. 5529, 1927) sei hier zwar hingewiesen, jedoch betont, daß ihre experimentellen Grundlagen noch durchaus nicht als gesichert angesehen werden können.

hier zu demselben Ergebnis wie bei seinen Messungen im Meeresniveau, wo sich aus den Luftdruckmessungen ebenfalls ein Absorptionskoeffizient ergab, der den erwarteten weit übertraf und mit dem bei Absorption mit nur wenigen Zentimetern Pb (nach Luft) sich ergebenden Wert übereinstimmte*. Das $\mu_{Pb} = 0{,}052\,cm^{-1}$ bezieht sich, wie aus der Figur zu entnehmen ist, sowohl auf die Messungen mit wenigen Zentimetern Pb als auf diejenigen bei Abnahme des Luftdrucks. Da der durch die verschiedene Streustrahlung beim Übergang von einem Absorptionsmedium zum anderen nur vorgetäuschte Absorptionskoeffizient nicht für die primäre Strahlung zutreffen kann, die Luftdruckänderungen aber, weil sie sich auf ein homogenes Medium beschränken, den Koeffizienten der Primärstrahlung geben müßten, klafft hier ein Widerspruch, der zunächst noch nicht geklärt werden kann. Es ist vielleicht möglich, daß noch andere mit den Luftdruckschwankungen konform gehende meteorologische Einflüsse dabei eine Rolle spielen.

Verfasser hatte bereits in seiner früheren Arbeit auf diese sich schon im Meeresniveau ergebenden Widersprüche besonders hingewiesen. Neuerdings hat Herr Kolhörster eine Bemerkung zu diesem „Barometereffekt" veröffentlicht**, mit der Verfasser sich leider nicht einverstanden erklären kann. Herrn Kolhörster ist bei seinen Rechnungen insofern ein bedauerlicher Irrtum unterlaufen, als er übersehen hat, daß in dem Diagramm (Fig. 8, S. 582 der damaligen Arbeit) die Ionisationswerte sich auf die gesamte in dem Gefäß erzeugte Ionisation beziehen, daß also zur Berechnung des Höhenstrahlungsanteils der Eigengang der Apparatur abzuziehen ist; ferner ist zu beachten, daß sich die Luftdruckänderung nur bei dem Teil der durchdringenden Strahlung bemerkbar macht, der bei der benutzten Bleiabschirmung ($\pm 33^{\circ}$) noch frei einstrahlen kann. Daß der durch die 20 cm Pb noch hindurchgehende harte Anteil bei den geringen Luftdruckänderungen praktisch als konstant angesehen werden kann, dürfte daraus hervorgehen, daß bei Erhöhung des allseitigen Panzers von 10 auf 20 cm Pb die gesamte Ionisation nur um 0,1 $J$ sank (l. c. S. 595). Es ist Herrn Kolhörster anscheinend entgangen, daß auch Verfasser in seiner Arbeit — aber unter Berücksichtigung dieser Punkte — den Barometereffekt zur Berechnung des Absorptionskoeffizienten benutzt hat (siehe S. 596 und 598). In Fig. 19 der damaligen Arbeit bezieht sich der angegebene Absorptions-

* Siehe ZS. f. Phys. **42**, 598, 1927, Fig. 19.
** W. Kolhörster, ebenda **44**, 754, 1927.

koeffizient $\mu_{Pb} = 0{,}052\,\mathrm{cm}^{-1}$ im Mittel sowohl auf die Blei- als auch auf die Luftdruckmessungen. Verfasser hatte ja auch damals schon ausdrücklich auf die Diskrepanzen aufmerksam gemacht, die sich aus diesem großen Wert ergaben. Das Resultat von Herrn Kolhörster, daß sich aus dem vom Verfasser gemessenen Barometereffekt ein Absorptionskoeffizient errechnen ließe, der mit den sonst üblichen Angaben übereinstimmte, ist demnach, als auf nicht erfüllten Voraussetzungen beruhend, abzulehnen. Die neuen Messungen des Verfassers in größerer Höhe bestätigen ja auch, daß hier noch Diskrepanzen bestehen, an deren Lösung erst durch weitere Messungen gearbeitet werden muß.

---

Die vorliegenden umfangreichen Untersuchungen konnten nur dadurch ausgeführt werden, daß ihnen von allen Seiten die weitestgehende Unterstützung zuteil wurde.

In erster Linie habe ich Herrn Professor G. Hoffmann zu danken, mit dessen Einvernehmen die Arbeit ausgeführt wurde. Die Möglichkeit ständiger Rücksprache während der Vorbereitungen erleichterte das Vorwärtskommen ganz bedeutend.

Herrn Professor W. Kaufmann schulde ich für die Bereitstellung der Institutsmittel zum Bau der Apparate und für sein warmes, förderndes Interesse, das er dem Fortgang der Untersuchungen entgegenbrachte, großen Dank.

Die Messungen in der Schweiz wurden durch das überaus große Entgegenkommen des Physikalisch-Meteorologischen Observatoriums Davos ermöglicht. Für die Umsicht und Energie, mit der man mir dort bei Überwindung der zahlreichen Schwierigkeiten behilflich war, bin ich den Herren vom Institut, insbesondere Herrn Professor Dr. C. Dorno und dem jetzigen Leiter Herrn Dr. F. Lindholm zu großem Dank verpflichtet. Endlich habe ich der Rhätischen Bahn, insbesondere Herrn Direktor Bener, für die Großzügigkeit zu danken, mit der der kostenfreie Transport der Apparatur und die Stellung des Sonderzuges zu den Tunnelmessungen ausgeführt wurden, desgleichen Herrn Direktor Bindschädler von der Drahtseilbahn Muottas Muraigl für die Transporte nach Muottas Muraigl.

Für das große Entgegenkommen bei der rechtzeitigen und sachgemäßen Lieferung der Apparaturen sei den ausführenden Firmen bestens gedankt, insbesondere den Mannesmannwerken Düsseldorf, die den Stahl-

behälter lieferten, und der Waggonfabrik Steinfurt Königsberg i. Pr., die die äußerst schwierige Herstellung des komplizierten Panzers in uneigennütziger Weise übernommen hatte.

Die Geldmittel für Bau und Beschaffung der Apparate waren von der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft und der Helmholtzgesellschaft bewilligt, während die Kosten der Expedition teils von der Königsberger Gelehrten Gesellschaft, teils vom Königsberger Universitätsbund, teils auch vom Physikalisch-Meteorologischen Observatorium Davos getragen wurden. Ihnen allen sei hiermit aufrichtig gedankt.

Die Arbeiten werden fortgesetzt.

Königsberg i. Pr., I. Physikalisches Institut der Universität,
März 1928.

---



# Verbreiterung der Debye-Scherrerschen Linien von kaltbearbeitetem Wolframdraht und Wolframband als Funktion der Glühtemperatur und Glühdauer.

Von **A. E. van Arkel** und **W. G. Burgers** in Eindhoven (Holland).

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 31. März 1928.)

Die Abhängigkeit der Linienverbreiterung in Röntgenaufnahmen von kaltgezogenem Wolframdraht und gewalztem Wolframband von Glühtemperatur und Erhitzungsdauer wurde durch Photometrieren der Linien des Kupfer-$K\alpha$-Dubletts untersucht. Die Aufnahmen der Drähte bzw. Bändchen wurden unter möglichst gleichen Versuchsbedingungen gemacht. Als Maß für die Schärfe eines Dubletts wurde das Verhältnis $U$ der Intensität im Maximum der stärksten Linie ($\alpha_1$) und im Minimum zwischen den beiden Linien betrachtet. $U$ wurde für ein bestimmtes Dublett [(321) im Falle der Drähte, (400) im Falle der Bändchen] bestimmt aus dem mit einem Mollschen Mikrophotometer hergestellten Photogramm des Dubletts, unter Zuhilfenahme einer experimentell ermittelten Intensität-Schwärzungskurve. Es zeigt sich, daß für Drähte oder Bändchen aus demselben Material die Schärfe des Dubletts zufolge des Glühens schnell zunimmt. Beim Glühen auf Temperaturen, wobei Rekristallisation nicht oder nicht merkbar stattfindet, erreichen die $U$-Werte eines bestimmten Dubletts für ein bestimmtes Material einen für jede Temperatur ungefähr konstanten Endwert. Die Linien werden zufolge der Erhitzung schärfer, aber bei jeder Temperatur bleibt eine gewisse Unschärfe übrig.

Röntgenaufnahmen von vielen kaltbearbeiteten Metallen zeigen eine Verbreiterung der Linien. Davey* hat diesen Effekt vielleicht zum ersten Male beobachtet. Der eine von uns** hat die Meinung ausgesprochen, daß durch die inneren Spannungen, welche nach der Kaltbearbeitung im Metall zurückbleiben, eine Gitterstörung eintritt, die die Verbreiterung der Linien hervorruft.

Wenn man eine Zersplitterung der Kristallite als Ursache der Verbreiterung ansehen würde, so wäre es schwer zu verstehen, warum der Effekt nicht bei allen Metallen auftritt, und warum die Verbreiterung beim Erhitzen des Metalles auf Temperaturen unterhalb der Rekristallisationstemperatur wieder schnell verschwindet. In späteren Arbeiten*** wird dann auch angenommen, daß die Verbreiterung von Gitterstörungen infolge innerer Spannungen herrührt.

* W. P. Davey, Gen. Electr. Rev. **28**, 588, 1925.

** A. E. van Arkel, Physica **5**, 208, 1925; Naturw. **13**, 662, 1925.

*** F. S. Goucher, Phil. Mag. (7) **2**, 289, 1926; K. Becker, ZS. f. Phys. **42**, 226, 1927; S. Sekito, Sc. Rep. Tôhoku Imp. Univ. **16**, 343, 1927; U. Dehlinger, ZS. f. Krist. **65**, 615, 1927; Frhr. von Göler und G. Sachs, ZS. f. Metallkde. **19**, 410, 1927.



Im folgenden werden wir noch einige Experimente anführen, die nach unserer Meinung diese Auffassung stützen.

Wenn wirklich Spannungen die Verbreiterung der Linien verursachen, so ist es klar, daß diese Spannungen niemals die Elastizitätsgrenze des Materials überschreiten können. Nun ist die Elastizitätsgrenze eine Funktion der Temperatur. Wenn ein kaltbearbeitetes Metall auf eine bestimmte Temperatur erhitzt wird, wird der Höchstwert der Spannung durch die Elastizitätsgrenze bei dieser Temperatur bedingt. Man kann also erwarten, daß beim Erhitzen die Spannungen schnell bis auf diesen Maximalwert zurückgehen und sich dann nicht weiter ändern. Diese Anschauung ist unabhängig davon, wie man sich die Spannungen im Metall verteilt denkt. Ausgehend von einem bestimmten Anfangszustand gehört zu jeder Temperatur ein bestimmter Endzustand der Spannungsverteilung. Alle Eigenschaften des Materials, die von dieser Spannungsverteilung abhängig sind, werden also ebenfalls beim Erhitzen auf eine bestimmte Temperatur einen Endwert erreichen, der nur von dieser Temperatur abhängt

Wenn wir uns auf den Standpunkt stellen, daß alle Eigenschaften, die sich bei der Kaltbearbeitung ändern, in erster Linie durch die Spannungsverteilung bedingt sind, und daß die eventuelle Kristallzersplitterung einen sekundären Einfluß hat, so werden alle diese Eigenschaften die soeben besprochene Temperatur-Zeit-Abhängigkeit zeigen müssen.

Eine Größe, die in dieser Richtung untersucht worden ist, ist die Änderung des spezifischen Widerstandes von kaltgezogenem Wolframdraht; diese wurde von Geiss und van Liempt* bestimmt.

Das von Geiss und van Liempt aufgestellte Diagramm (Fig. 2, l. c.) zeigt deutlich, wie für jede Temperatur ein praktisch konstanter Endwert erreicht wird. Die genannten Forscher deuten jedoch ihre Resultate anders, als wir es hier tun**. Als Ursache der Änderung der Materialeigenschaften zufolge Kaltdeformation betrachten sie eine Änderung der Elektronenkonfiguration der Atome***.

* W. Geiss und J. A. M. van Liempt, ZS. f. Metallkde. 18, 216, 1926.

** Siehe auch W. Geiss und J. A. M. van Liempt, ZS. f. Phys. 45, 631, 1927.

*** Selbstverständlich wollen wir nicht bestreiten, daß im deformierten Gitter die Elektronenkonfiguration der Atome eine andere ist als im undeformierten Gitter, weil eben im deformierten Metall die Atomabstände sich ein wenig geändert haben, und jedes Atom sich also in einem anderen Kraftfeld befindet. Der Unterschied zwischen den beiden Auffassungen ist nur der, daß Geiss und van Liempt die Atomdeformation als die primäre Ursache der Änderungen der Materialeigenschaften auffassen, während wir uns auf den Standpunkt stellen, daß die Deformation der Atome durch die Spannungen bedingt ist.

Als zweiten Effekt der Spannungen werden wir jetzt die von der Kaltbearbeitung verursachte Deformation des Kristallgitters betrachten. Die von der Deformation hervorgerufenen Änderungen der Atomabstände werden im allgemeinen eine Verbreiterung der Röntgeninterferenzlinien verursachen. Der Einfluß der Temperatur und Erhitzungsdauer auf diese Verbreiterung wurde in der ersten vorläufigen Abhandlung nicht genau studiert. Es wurde nur festgestellt, daß nach einer kurzen Erhitzung auf ziemlich niedrige Temperatur (für Wolfram einige Minuten auf 900° C) das verwischte Kupfer-$K\alpha$-Dublett wieder scharf auftrat.

Wir haben jetzt genauere Versuche, insbesondere mit gezogenem Wolframdraht und gewalztem Wolframblech, ausgeführt, und durch Ausphotometrieren der Linien versucht, die Abhängigkeit der Verbreiterung von Temperatur und Dauer der Erhitzung zu bestimmen. Zu diesem Zweck ist es notwendig, ein gewisses Maß für die Schärfe der Linien einzuführen. Man kann als solches z. B. die aus den Photogrammen abgeleiteten Halbwertsbreiten der einfachen Linien betrachten. Wir haben jedoch die Verbreiterung nicht an einfachen Linien, sondern am Kupfer-$K\alpha$-Dublett studiert. Auch wenn gar keine Gitterstörungen vorhanden sind, hat jede Linie eine gewisse Breite, die von den Dimensionen und der Einstellung der Kamera und von der Präparatdicke bestimmt ist. Die Einstellung der Kamera war derart, daß für das untersuchte Dublett die beiden Maxima und das zwischen diesen beiden liegende Minimum deutlich auf dem Photogramm hervortraten. Als Maß für die Schärfe haben wir das Verhältnis der aus dem Photogramm mittels einer Schwärzungskurve berechneten Intensitäten im Maximum der stärksten der beiden Dublettlinien ($\alpha_1$) und im Minimum zwischen den beiden Linien angenommen. Im folgenden werden wir dieses Verhältnis $\frac{\text{Intensität im Maximum}}{\text{Intensität im Minimum}}$ die Schärfe $U$ nennen. Es ist wohl ohne weiteres deutlich, daß $U$ mit zunehmender Verbreiterung der Linien abnimmt.

Wenn wir nun für ein bestimmtes Dublett bei verschiedenen Temperaturen $U$ in Abhängigkeit von der Erhitzungsdauer auftragen, so zeigt sich auch hier wieder derselbe Verlauf der Kurven, nämlich, daß bei jeder Temperatur die Werte von $U$ mehr oder weniger schnell mit der Zeit zunehmen und dann konstant bleiben. Die Linien werden also zufolge der Erhitzung schärfer, aber bei jeder Temperatur bleibt eine gewisse Unschärfe übrig.

Dies ist auch, was man erwarten kann, wenn die Verbreiterung eine Folge von Gitterstörungen ist, die von Spannungen hervorgerufen sind.

Denn obgleich die Art und die Größe der Verbreiterung der einzelnen Linien von der speziellen Art der Deformationen der einzelnen Kristallkörner (und diese wird variieren können für verschiedene Metalle und verschiedene Weisen von Kaltbearbeitung) abhängig sein werden, kann man erwarten, daß, ausgehend von einem bestimmten deformierten Anfangszustand, bei jeder Temperatur ein bestimmter Endzustand eintritt. Dies gilt natürlich nur für Temperaturen, die so niedrig sind, daß Rekristallisation während der Erhitzung nicht oder praktisch nicht stattfindet; bei höheren Temperaturen, wo eventuell eine langsame Rekristallisation nicht ausgeschlossen erscheint, und also nach sehr langer Zeit ein spannungsloser Zustand eintreten könnte, kann $U$ weiter ansteigen. In diesem Falle wird die Schwärzung der Linien ungleichmäßig und die Ausphotometrierung ungenau, so daß die gefundenen Werte für $U$ starke Schwankungen aufweisen können. Aus diesem Grunde sind die Werte für $U$ hauptsächlich nur für Temperaturen bestimmt, bei denen dieser Effekt nicht oder nur unbedeutend auftrat.

In der folgenden Abhandlung wird W. F. Brandsma zeigen, daß ein aus einem bearbeiteten und einem unbearbeiteten Metall zusammengesetztes Thermoelement eine Thermokraft hat, die auch wieder dieselbe Temperatur-Zeit-Abhängigkeit zeigt, wie die oben besprochene elektrische Eigenschaft und Linienverbreiterung*.

Die Linienverbreiterung wurde an den folgenden Materialien untersucht:

a) Reinem Wolframdraht (Verunreinigungen weniger als 1 ‰), kaltgezogen von 1,2 mm auf 0,1 mm (Temperatur in den ersteren Stufen 700° C, in den letzteren 300° C).

b) Wolframdraht mit 1,5% $ThO_2$, kaltgezogen wie oben.

c) Wolframband mit rund 1% $ThO_2$, gewalzt auf 30 $\mu$.

Die Drähte und Bändchen wurden bei Temperaturen von 600, 900, 1200, 1500 und 1900° K geglüht. Die Glühzeiten variierten zwischen 2 und 240 Minuten. Das Ausglühen bei den drei niedrigsten Temperaturen fand in einem Widerstandsofen statt, und in einer Atmosphäre von Wasserstoff und Stickstoff. Das Gasgemisch wurde über geglühtes Kupfer geleitet, um Spuren von Sauerstoff zu beseitigen, und sorgfältig über $CaCl_2$, $P_2O_5$ und flüssiger Luft getrocknet. Die bei 1500 und

* Neuerdings hat P. Siebe, ZS. f. Metallkde. **19**, 385, 1927, die Zugfestigkeit und Dehnung von verschiedenen Metalldrähten in Abhängigkeit von Glühtemperatur und Glühdauer untersucht. Die erhaltenen Kurven zeigen auch hier im allgemeinen den besprochenen Verlauf.

1900° K ausgeglühten Drähte und Bändchen wurden in Glaskolben eingeschmolzen, und elektrisch im Vakuum erhitzt. Die niedrigen Temperaturen wurden mittels eines Thermoelementes, die höheren mittels eines optischen Pyrometers bestimmt.

Die Verbreiterung der Linien wurde, wie gesagt, gemessen an dem Kupfer-$K\alpha$-Dublett; die Definition der Schärfe $U$ eines Dubletts ist schon oben gegeben. Meßbare Werte von $U$ können nur erhalten werden für Dubletts, deren Linienabstand einen geeigneten Wert hat. Ist dieser Abstand nämlich sehr klein, so werden die Photogramme die beiden Linien und das dazwischen liegende Minimum nicht mehr deutlich getrennt erkennen lassen. Bei zu großem Linienabstand dagegen wird das Minimum sehr flach; die Intensität ist deshalb gering, und dadurch nur ungenau zu bestimmen. Die Versuchsbedingungen (Breite des Spaltes, Dicke des Drahtes, Beleuchtungsdauer) wurden so gewählt, daß für die untersuchten Dubletts, nämlich (321) im Falle der Drähte und (400) im Falle der Bändchen, $U$ für die obengenannten Temperaturen mit ziemlicher Genauigkeit (ungefähr 5 bis 10%) aus den Photogrammen abgeleitet werden konnte.

Die Drähte sind aufgenommen mit einer Debye-Scherrerschen Präzisionskamera*. Der Draht war in der Achse der Kamera durch zwei Düsen mit enger Öffnung (0,4 mm) immer auf dieselbe Weise eingespannt. Der Spalt bestand aus zwei parallelen Kupferblöcken (Tiefe 2,5 cm); die Breite war für alle Aufnahmen genau dieselbe, nämlich 0,27 mm. Der Radius der Kamera war 5,9 cm. Unter diesen Umständen beträgt der Abstand der Kupfer-$K\alpha$-Dublettlinien für die (321) -Reflexion von Wolfram ungefähr 0,7 mm.

Die Aufnahmen der Bändchen wurden nach einer von W. F. de Jong** angegebenen Abänderung der Bohlin-Methode gemacht. Die Kamera hatte die Form einer zylindrischen Dose von 4,1 cm Radius. Die Röntgenstrahlen traten durch ein in der Wand der Kamera ausgebohrtes Loch von 0,5 mm Durchmesser ein. Diesem Loche diametral gegenüber befand sich eine Öffnung, durch welche die Strahlen austreten konnten. Über dieser Öffnung und parallel mit der zylindrischen Kamerawand, wurden die Bändchen angebracht. Der Abstand der (400)-Dublettlinien war ungefähr 1,8 mm.

Die Beleuchtungszeit und die Intensität der auffallenden Strahlung waren für alle Aufnahmen einer Serie dieselben; ebenso der benutzte

* A. E. van Arkel, Physica 6, 64, 1926.

** Ebenda 7, 23, 1927.

Film (Agfa-Röntgen-Film) und die Entwicklungsmethode (5 Minuten bei $+15^0$ C mit Agfa-Rodinal 1:20).

Zur Bestimmung der Schärfe $U$ wurden die Dubletts (321) und (400) mit Hilfe des Mollschen Mikrophotometers photometriert. Aus den Photogrammen wurde für jedes Dublett berechnet*:

a) die photographische Schwärzung des Schleiers in der unmittelbaren Nähe des Dubletts $Z_S$,

b) die photographische Schwärzung im Maximum der stärksten Linie $Z_{max}$,

c) die photographische Schwärzung im Minimum $Z_{min}$ **. Die Differenzen $Z_{max} - Z_S$ und $Z_{min} - Z_S$ stellen die photographischen Schwärzungen im Maximum und Minimum vor, gerechnet von der Schleierschwärze $S$ an. Das Verhältnis dieser Differenzen, $\frac{Z_{max} - Z_S}{Z_{min} - Z_S} = U'$, wäre gleich dem gesuchten Intensitätsverhältnis $U$, wenn die Schwärzungen den Intensitäten, durch welche sie hervorgerufen sind, proportional wären, d. h wenn die Schwärzung in Abhängigkeit von der Intensität durch eine gerade Linie dargestellt werden könnte. Bekanntlich ist dies nur der Fall für kleine Schwärzungen; für größere Schwärzungen verläuft die Kurve im allgemeinen konkav gegen die Intensitätsachse ***. Demzufolge ruft die

---

* Die photographische Schwärzung $Z$ wird definiert (siehe z. B.: H. B. Dorgelo, Phys. ZS. **26**, 762, 1925) als der Briggssche Logarithmus des Verhältnisses $\frac{i_0}{i}$, wo $i_0$ die Intensität des Strahlenbündels angibt, welches nur durch einen nicht geschwärzten Teil, und $i$ die Intensität desselben Strahlenbündels, nachdem es durch einen geschwärzten Teil des Filmes gegangen ist. $i_0$ und $i$ sind proportional den Ausschlägen $u_0$ und $u$ des Galvanometers des Mollschen Mikrophotometers, und werden unmittelbar durch die Photometrierung gegeben. Man hat also

$$Z = {}^{10}\log \frac{i_0}{i} = {}^{10}\log \frac{u_0}{u}.$$

Die Photometerkurven zeigten einen zickzackartigen Verlauf zufolge der Korngröße der Filme. Zur Berechnung der genannten Schwärzungen wurde erst so gut wie möglich eine glatte Kurve durch die Kurve auf dem Photogramm gezogen.

** Einige Photogramme, nämlich diejenigen der nicht oder bei nur sehr niedriger Temperatur (600° K, 900° K) während kurzer Zeit geglühten Drähte und Bändchen, zeigten kein Minimum, sondern nur einen Biegepunkt. Bei diesen Photogrammen wurde für $Z_{min}$ die Schwärzung in diesem Punkte genommen.

*** Wie besonders A. Bouwers (ZS. f. Phys. **14**, 374, 1923; Physica **3**, 113, 1923) gezeigt hat, kann die Schwärzungskurve für Röntgenstrahlen in vielen Fällen durch eine Funktion

$$Z = C \log \left(\frac{Jt}{a} + 1\right)$$

wiedergegeben werden. In dieser Formel stellt $J$ die Intensität der Strahlung und $t$ die Beleuchtungszeit dar. $a$ und $C$ sind Konstanten.

Intensität im Minimum des Dubletts eine relativ größere Schwärzung hervor.

Nun variierten, obgleich wie oben gesagt, die Versuchsbedingungen so gut wie möglich immer dieselben waren, die Schleierschwärzungen der Filme beträchtlich (z. B. für die Aufnahmen von Drähte von $Z = 0{,}26$ bis $Z = 0{,}78$)*; dasselbe war natürlich in noch stärkerem Maße der Fall bei den Schwärzungen des Maximums und des Minimums. Um vergleichbare Werte von $U$ zu erhalten, war es daher notwendig, die Intensitätsschwärzungskurve der Kupfer-$K\alpha$-Strahlung für die benutzte Filmsorte und die angewendete Entwicklungsmethode zu bestimmen.

Die Schwärzungskurve als Funktion der Intensität der Strahlung wurde wie folgt ermittelt:

Erstens wurde auf dem Film eines bei 1200° K geglühten Wolframbändchens die Interferenzlinie ($\alpha_1$ 400), die eine beinahe konstante Intensität hatte (die photographische Schwärzung variierte von 0,66 bis 0,62), über eine Länge von ungefähr 8 mm stufenweise abgeschwächt. Zu diesem Zweck wurde auf das schwarze Papier, das den Film während der Aufnahme umhüllte, genau auf der Stelle, wo die Linie erscheinen sollte, eine aus Blattaluminium von 10 $\mu$ Dicke hergestellte Abschwächungstreppe geklebt**.

Jede Stufe bestand aus einer bestimmten Anzahl von aufeinander geklebten Aluminiumblättchen, und hatte eine Breite von 1 bis 1,5 mm. Die Kupfer-$K\alpha$-Strahlung wurde durch die Treppe abgeschwächt im Verhältnis 100 : 66,4 : 44,1 : 29,3 : 19,5 (berechnet mit Hilfe des Absorptionskoeffizienten von Aluminium, unter Berücksichtigung der Richtung, in welcher die Strahlen das Aluminium durchdrangen). Die Schwärzungen der verschiedenen Stufen wurden nun mit dem Photometer gemessen, und die zu denselben Stufen gehörenden Schleierschwärzungen*** davon abgezogen. Die Differenzen wurden als Funktion der berechneten Intensität aufgetragen. Die so erhaltene Kurve gibt die Beziehung zwischen der Intensität und der von dieser Intensität hervorgerufenen Schwärzung, die letztere gerechnet von einer gewissen Schleierschwärzung an [dafür ist

* Zum Teil war dies eine Folge des Umstandes, daß die Versuche sich über einige Monate erstreckten. In dieser Zeit wurde die Antikathode der demontierbaren Philips-Metallixröhre mehrere Male aufs neue poliert (Wolframanschlag), und auch die Aluminiumfenster wurden öfters erneuert.

** Vgl. W. T. Astbury, Roy. Soc. Proc. (A) **115**, 640, 1927.

*** Die Schleierintensität wird natürlich auch abgeschwächt, aber in einem anderen Verhältnis wie die der Linie (abhängig von den im diffus zerstreuten Röntgenlicht vorhandenen Wellenlängen).

das Mittel der Schleierschwärzungen in der Nähe der ungeschwärzten Linien (0,39) und in der am meisten abgeschwächten Stufe (0,26) genommen].

Zweitens wurde die Schwärzung in Abhängigkeit von der Beleuchtungszeit bei konstanter Intensität bestimmt*. Aus dem direkt aus der Röhre tretenden Strahlenbündel wurde mittels eines Nickelfilters die Kupfer-$K\alpha$-Strahlung abgesondert. Mit diesem Bündel wurde ein Film während verschiedener Zeiten an verschiedenen Stellen beleuchtet. Das Verhältnis der Beleuchtungszeiten war bekannt, nämlich 1 : 2 : 3 : 4 : 5 : 6.

Die Schleierschwärzung des Filmes war in diesem Falle nur $0{,}12_5$, also kleiner als im vorigen Falle. Es zeigte sich aber, daß die auf die zwei besprochenen Weisen erhaltenen Schwärzungskurven, wenn nur von derselben Schleierschwärzung an gerechnet wurde, durch eine einfache Verschiebung parallel der Intensitätsachse praktisch miteinander zur Deckung gebracht werden konnten.

Die Schwärzungskurve, welche nach den oben beschriebenen Methoden aus mehreren experimentell gefundenen Kurven abgeleitet wurde, konnte mit guter Annäherung durch die Funktion

$$(Z - 0{,}12^5) = 1{,}08^{10}\log\left(\frac{i}{20} + 1\right)$$

dargestellt werden (der Maßstab für $i$ ist willkürlich festgelegt). Die folgende Tabelle 1 zeigt für eine Experimentalkurve die Übereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen Schwärzungen:

Tabelle 1.

| $i$ | $Z - 0{,}12_5$ | |
|---|---|---|
| | gemessen | berechnet |
| 20 | 0,31 | $0{,}32_5$ |
| 40 | $0{,}52_5$ | $0{,}51_5$ |
| 60 | 0,65 | 0,65 |
| 80 | $0{,}75_5$ | $0{,}75_5$ |
| 100 | 0,81 | 0,84 |
| 120 | 0,90 | 0,91 |

Mit Hilfe der Schwärzungskurve war es jetzt möglich, das Verhältnis $U' = \frac{Z_{max} - Z_S}{Z_{min} - Z_S}$ in das gesuchte Intensitätsverhältnis $U$ überzuführen.

* Da $Z = f(It)$ (Bouwers, l. c.), so entspricht einem bestimmten Verhältnis der Beleuchtungszeiten bei konstanter Intensität dasselbe Verhältnis der Intensitäten bei konstanter Beleuchtungszeit.

Dies geschah am leichtesten auf graphischem Wege. Die aus den Photogrammen berechneten Schwärzungen wurden um die konstante Schwärzung $0{,}12_5$ vermindert, und die Intensitäten, welche mit den so erhaltenen Differenzen korrespondierten, aus der graphischen Darstellung abgelesen. Wenn wir diese Intensitäten durch $I_{max}$, $I_{min}$ und $I_S$ bezeichnen, so ist $U = \frac{I_{max} - I_S}{I_{min} - I_S}$.

Als Beispiel wird hierunter das Resultat der Ausmessung eines Filmes wiedergegeben:

Film 79.

$$Z_S = 0{,}39 \qquad I_S = 15{,}2$$

$$Z_{max} = 0{,}80_5 \qquad I_{max} = 66{,}0$$

$$Z_{min} = 0{,}57 \qquad I_{min} = 31{,}1$$

$$U' = \frac{Z_{max} - Z_S}{Z_{min} - Z_S} = 2{,}3 \qquad U = \frac{I_{max} - I_S}{I_{min} - I_S} = 3{,}2$$

Die wichtigsten Ursachen für die Unsicherheit in der Bestimmung von $U$ sind:

a) der schon erwähnte zickzackförmige Verlauf der Photometerkurven;

b) mögliche Unregelmäßigkeiten in der Schwärzung der Filme:

c) Unsicherheiten in der Glühtemperatur, besonders bei nur wenige Minuten geglühten Drähten.

Besonders der unter a) genannte Umstand machte die Ausmessung der Photogramme ungenau. Die für denselben Draht aus verschiedenen Photogrammen abgeleiteten $U'$-Werte zeigten Unterschiede bis 10%*. Meistens waren sie jedoch kleiner (± 5%). Für die Photogramme der Bändchen war die Genauigkeit größer als für die Drähte. Dies hat seine Ursache in dem Umstand, daß die Photometerkurven für die Bändchen zufolge des größeren Linienabstandes des Dubletts und der größeren Eintrittsöffnung der Primärstrahlung in die Kamera, einen viel flacheren Verlauf zeigten als die der Drähte. Der zickzackförmige Verlauf der Kurven war deswegen bei der Ausarbeitung dieser Photogramme weniger störend.

In den Tabellen 2, 3 und 4, und den Figuren 1, 2 und 3 sind die $U$-Werte für die drei im Anfang des experimentellen Teiles genannten Materialien zusammengestellt. Tabelle 2 und Fig. 1 beziehen sich auf

* Im allgemeinen zeigten die $U$-Werte Unterschiede von derselben Größenordnung wie die $U'$-Werte. Jedoch sind die ersteren bedeutend höher.

reinen Wolframdraht, Tabelle 3 und Fig. 2 auf thoroxydhaltigen Wolframdraht und Tabelle 4 und Fig. 3 auf thoroxydhaltiges Wolframband. In der ersten Spalte der Tabellen steht die Glühtemperatur, oben an den

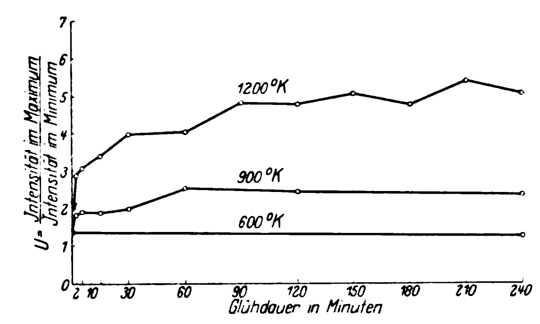



Fig. 1. Reiner Wolframdraht.

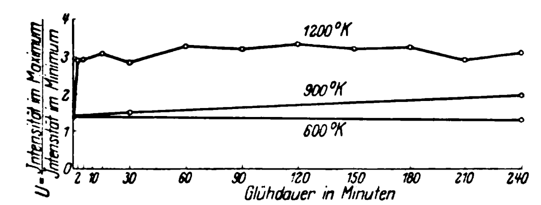



Fig. 2. Wolframdraht mit $1^1/_2$ % $ThO_2$.

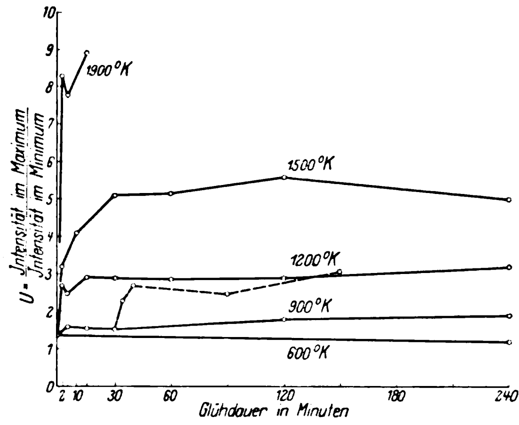



Fig. 3. Wolframband mit 1 % $ThO_2$.

folgenden Spalten die Glühzeiten. Die Zahlen in der zweiten Spalte sind für ein bestimmtes Material sämtlich gleich und beziehen sich auf das nichtgeglühte Material.

Es muß besonders betont werden, daß für jede Aufnahme ein anderes Drahtstück oder Bändchen verwendet wurde (natürlich von demselben

Material stammend). Nach der Aufnahme wurden die Drähte nicht wieder geglüht. Eine Ausnahme bildet jedoch das während 30 Min. bei 900° K geglühte Bändchen. Um zu sehen, ob die Schärfe des Dubletts bei einer bestimmten Temperatur unabhängig ist von einer Zwischenglühung, wurde dieses Bändchen 5 Min. bei 1200° K geglüht und eine Aufnahme gemacht. eine zweite nach wieder 5 Min., eine dritte nach 50 Min. und dann noch eine nach 60 Min. Die Zahlen in der letzten horizontalen Reihe der Tabelle 4 beziehen sich auf diesen Fall.

Tabelle 2. Reiner Wolframdraht.

$\frac{\text{Intensität im Maximum}}{\text{Intensität im Minimum}}$ des Kupfer-$K\alpha$-Dubletts für die (321)-Reflexion.

| Glüh-temperatur | Glühdauer in Minuten | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0′ | 2′ | 5′ | 15′ | 30′ | 60′ | 90′ | 120′ | 150′ | 180′ | 210′ | 240′ |
| 600° K | 1,4 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 1,3 |
| 900° K | 1,4 | $1,8_5$ | 1,9 | 1,9 | 2,0 | $2,5_5$ | — | $2,4_5$ | — | — | — | 2,4 |
| 1200° K | 1,4 | 2,9 | 3,1 | 3,4 | 4,0 | 4,1 | 4,8 | 4,8 | 5,1 | 4,8 | 5,4 | 5,1 |
| 1500° K | 1,4 | 10 | 11 | 14 | 18 | — | — | 11 | — | — | — | 11 |

Tabelle 3. Wolframdraht mit 1,5% Thoroxyd.

$\frac{\text{Intensität im Maximum}}{\text{Intensität im Minimum}}$ des Kupfer-$K\alpha$-Dubletts für die (321)-Reflexion.

| Glüh-temperatur | Glühdauer in Minuten | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0′ | 2′ | 5′ | 15′ | 30′ | 60′ | 90′ | 120′ | 150′ | 180′ | 210′ | 240′ |
| 600° K | 1,4 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 1,3 |
| 900° K | 1,4 | 1,4 | — | — | 1,5 | — | — | — | — | — | — | 2,0 |
| 1200° K | 1,4 | 2,9 | 2,9 | 3,1 | $2,8_5$ | 3,3 | 3,2 | 3,3 | 3,2 | 3,2 | 2,9 | 3,1 |
| 1500° K | 1,4 | — | 5 | 6 | 4,5 | — | — | — | — | — | — | 11 |

Tabelle 4. Wolframband mit 1% Thoroxyd.

$\frac{\text{Intensität im Maximum}}{\text{Intensität im Minimum}}$ des Kupfer-$K\alpha$-Dubletts für die (400)-Reflexion.

| Glüh-temperatur | Glühdauer in Minuten | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0′ | 2′ | 5′ | 10′ | 15′ | 30′ | 60′ | 120′ | 240′ |
| 600° K | 1,4 | — | — | — | — | — | — | — | 1,2 |
| 900° K | 1,4 | — | 1,6 | — | $1,5_5$ | $1,5_5$ | — | 1,8 | 1,9 |
| 1200° K | 1,4 | 2,7 | 2,5 | — | 2,9 | 2,9 | 2,8 | 2,9 | 3,2 |
| 1500° K | 1,4 | 3,2 | — | 4,1 | — | 5,1 | 5,1 | 5,6 | 5,0 |
| 1900° K | 1,4 | 8,3 | 7,8 | — | 8,9 | — | 15 | — | — |
| 900° (30 Min.) → 1200° K | $1,5_5$ | — | 2,3 | 2,8 | — | — | $2,4_5$ | 3,1 | — |

Aus den Tabellen und Diagrammen geht deutlich hervor, daß die Abhängigkeit von $U$ von Glühtemperatur und Glühdauer im allgemeinen

diejenige ist, welche im Anfang dieser Abhandlung für die Eigenschaften eines Materials, die von der inneren Spannungsverteilung abhängig sind, als kennzeichnend angegeben wurde.

Deutlich tritt hervor, daß die Schärfe des Dubletts infolge des Glühens im allgemeinen schnell zunimmt, und für nicht zu hohe Temperaturen einen ungefähr konstanten Endwert erreicht. Dies gilt insbesondere für die thoroxydhaltigen Drähte und Bändchen. Bekanntlich hat die Anwesenheit von $ThO_2$ einen hemmenden Einfluß auf die Rekristallisation, so daß Entspannung infolge dieses letzteren Prozesses nicht nennenswert auftritt. Dagegen äußert sich der Einfluß der Rekristallisation vielleicht in den Kurven des reinen Wolframdrahtes schon bei 1200° K, und in sehr störendem Maße in den Aufnahmen der bei höheren Temperaturen (1500° K und 1900° K) geglühten Drähte und Bändchen. In diesen Fällen wurde, wie schon gesagt, die Schwärzung der Linien unregelmäßig*, und die für $U$ erhaltenen Werte hängen in starkem Maße von der zufällig photometrierten Stelle des Dubletts ab. Ein konstanter Endwert kann nicht erwartet werden; für diese Temperaturen illustrieren die gegebenen $U$-Werte nur das schnelle Zunehmen der Schärfe des Dubletts in sehr kurzer Glühzeit.

Wie wir im Anfang schon erwähnten, nehmen Geiss und van Liempt als Ursache der Änderung der Materialeigenschaften infolge Kaltdeformation eine Änderung der Elektronenkonfiguration der Atome an. Eine Deformation der Atome kann, unserer Meinung nach, nur eine Folge der Gitterdeformation sein**. Es ist sehr wohl möglich, daß die Änderungen der elektrischen Eigenschaften ganz oder zum größten Teil von den Änderungen in den Atomen herrühren, und nur unbedeutend von den Änderungen in den Gitterabständen. Aber auch dann bleiben die Gitterstörungen die primäre Ursache.

Nun ist es wohl klar, daß die Verbreiterung der Röntgeninterferenzlinien eine direkte Folge der Gitterstörungen ist. Bei dem Parallelismus, den wir jetzt für die Abhängigkeit von Glühtemperatur und Glühdauer bei den elektrischen Eigenschaften und Linienverbreiterung gefunden haben,

* Als Ursache des Auftretens von Punkten in den kontinuierlichen Linien wird meistens eine anfangende Rekristallisation angenommen. Es ist aber denkbar, daß auch ohne Rekristallisation derartige Punkte auftreten. Denn die diffuse Reflexion von gespannten Kristallen wird bei der Entspannung sich wieder in einem Punkte konzentrieren. Auf die Frage, ob dieser Effekt wirklich eintreten kann, hoffen wir später zurückzukommen.

** Diesbezüglich kann noch auf F. Rinne, ZS. f. Krist. **63**, 236, 244, 1926, verwiesen werden.



scheint uns die Vorstellung, daß die Änderungen der elektrischen Eigenschaften direkt mit den Gitterstörungen zusammenhängen, am besten mit den bisherigen Erfahrungen übereinzustimmen. Zwar bleiben hierbei einige Schwierigkeiten bestehen, worauf Geiss und van Liempt (loc cit.) aufmerksam gemacht haben. Der wichtigste Einwand erscheint uns, daß die elektrischen Eigenschaften sich bei mechanischer Belastung viel weniger ändern als nach obiger Vorstellung zu erwarten wäre. Der große Unterschied zwischen äußerer mechanischer Belastung und innerer Deformation ist aber, daß bei der Kompression das Gitter allseitig deformiert wird, während in dem gespannten Kristall bei innerer Deformation auch starke Krümmungen und Verdrillungen auftreten können, deren Einfluß auf die elektrische Leitfähigkeit vielleicht viel größer ist als der Einfluß einer allseitigen Beanspruchung.

Eindhoven (Holland), Natuurkundig Laboratorium der N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Januar 1928.

# Thermokräfte in kaltbearbeiteten Metallen.

Von W. F. Brandsma in Eindhoven (Holland).

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 31. März 1928.)

Die Thermokräfte, welche zwischen kaltbearbeiteten und rekristallisierten Metallstäben auftreten, sind, gleiche Vorbehandlung vorausgesetzt, reproduzierbar. Die Werte steigen mit zunehmendem Bearbeitungsgrad und sinken beim Ausglühen bei bestimmten Temperaturen auf bestimmte Endwerte.

Wenn man voraussetzt, daß innere Spannungen (ohne deren Charakter näher definieren zu wollen) die Ursache für das Auftreten von Thermokräften* zwischen Stücken der gleichen Metalle sein können, so muß es möglich sein, diese Spannungen und gleichzeitig die mit ihnen zusammenhängenden Thermokräfte durch Erhitzen auf verhältnismäßig recht niedrige Temperaturen (unterhalb der Rekristallisationstemperatur) zum Ausgleich zu bringen. Diese Erwartung habe ich durch einige Versuche mit Kupferstäben bestätigen können, und die Resultate dieser Messungen möchte ich einstweilen im Anschluß an die obenstehende Abhandlung von A. E. van Arkel und W. G. Burgers hier kurz mitteilen.

Die Messungen sind an Metallstäben ausgeführt, die von einem Ende bis zur Mitte aus vollkommen rekristallisiertem, von der Mitte bis zum anderen Ende aus kaltbearbeitetem Material bestanden. Die Verbindungsstellen mit den Zuführdrähten des Spiegelgalvanometers (Hartmann & Braun, Type 150, mit 0,5 μV für 1 mm Ausschlag bei 1 m Skalenabstand) wurden in schmelzendem Eise auf 0° C gehalten, die Übergangsstelle in der Mitte entweder zur Feststellung des Nullpunktes ebenso in Eis gesetzt, oder für die Messungen auf 100° C bzw. — 195° C (flüssiger Stickstoff) gehalten.

Als Beispiel des Ansteigens der Thermokräfte mit dem Verformungsgrad sei die folgende Versuchsreihe angeführt. Sie bezieht sich auf einen Kupferdraht von 1,5 mm Durchmesser.

| Gewalzt auf: | 1000 μ | 500 μ | 250 μ | 150 μ | 100 μ | 50 μ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Thermokraft zwischen | | | | | | |
| + 100° C und 0° C | + 2,6 μV | + 5,3 μV | + 8,0 μV | + 9,0 μV | + 11,1 μV | + 12,4 μV |
| — 195° C „ 0° C | — 0,4 „ | — 2,1 „ | — 12,6 „ | — 17,5 „ | — 30,2 „ | — 35,6 „ |

Man sieht hier also, daß die Thermokraft mit der Deformation wächst, und zwar nicht linear; eine nähere Untersuchung muß die Abhängigkeit noch klären.

* G. Borelius, Ann. d. Phys. (4) **60**, 581, 1919, gibt eine Übersicht über die bisher bekannten Tatsachen.



Die nun folgenden Versuche sind mit Kupferstäben von untereinander gleicher Vorbehandlung ausgeführt, die dementsprechend keine beträchtlichen Unterschiede in der Thermokraft haben können.

Beim Erhitzen auf fünf verschiedene Temperaturen (benutzt wurden Dampfbäder von Wasser, 100° C; Toluol, 110° C; Xylol, 140° C; Anilin. 182° C und Benzophenon 306° C) sank diese Thermokraft allmählich. wie die folgenden Beobachtungen zeigen:

| | Thermokraft zwischen | |
|---|---|---|
| | 100° C und 0° C | — 195° C und 0° C |
| Stab 1. Nach der Deformation: | 10,0 μV | — 19,3 μV |
| Erhitzt: 1 Stunde auf 100° C | 9,0 | — 17,8 |
| 2 „ „ 100 | 8,6 | — 17,6 |
| 3 „ „ 100 | 8,3 | — 17,3 |
| 6 „ „ 100 | 7,3 | — 15,0 |
| 9 „ „ 100 | 5,6 | — 13,7 |
| 13 „ „ 100 | 5,1 | — 12,7 |
| 17 „ „ 100 | 4,7 | — 12,4 |
| 23 „ „ 100 | 4,3 | — 12,4 |
| 33 „ „ 100 | 3,6 | — 12,1 |
| 47 „ „ 100 | 3,4 | — 12,0 |
| Stab 2. Nach der Deformation: | 10,0 μV | — 18,8 μV |
| Erhitzt: 1 Stunde auf 110° C | 8,6 | — 16,5 |
| 2 „ „ 110 | 6,8 | — 14,3 |
| 3 „ „ 110 | 5,6 | — 12,0 |
| 4 „ „ 110 | 4,5 | — 11,1 |
| 5 „ „ 110 | 3,8 | — 10,3 |
| 8 „ „ 110 | 3,4 | — 10,5 |
| 12 „ „ 110 | 3,2 | — 10,1 |
| Stab 3. Nach der Deformation: | 9,8 μV | — 18,0 μV |
| Erhitzt: 1 Minute auf 140° C | 8,6 | — 17,0 |
| 2 „ „ 140 | 8,6 | — 16,5 |
| 3 „ „ 140 | 8,6 | — 16,5 |
| 4 „ „ 140 | 8,6 | — 16,5 |
| 10 „ „ 140 | 7,9 | — 15,7 |
| 30 „ „ 140 | 5,3 | — 12,6 |
| 60 „ „ 140 | 3,4 | — 9,8 |
| 2 Stunden „ 140 | 3,0 | — 9,0 |
| 4 „ „ 140 | 2,8 | — 9,6 |
| 10 „ „ 140 | 2,6 | — 8,8 |
| Stab 4. Nach der Deformation: | 9,8 μV | — 19,3 μV |
| Erhitzt: 1 Minute auf 182° C | 5,3 | — 12,0 |
| 2 „ „ 182 | 3,0 | — 9,6 |
| 3 „ „ 182 | 2,6 | — 8,1 |
| 10 „ „ 182 | 1,9 | — 8,1 |
| 30 „ „ 182 | 1,7 | — 7,1 |
| 1 Stunde „ 182 | 1,7 | — 7,1 |
| 2 „ „ 182 | 1,7 | — 6,4 |
| 3 „ „ 182 | 1,5 | — 7,3 |
| 9 „ „ 182 | 1,5 | — 6,9 |

| | Thermokraft zwischen | |
|---|---|---|
| | 100° C und 0° C | — 195° C und 0° C |
| **Stab 5.** Nach der Deformation: | 9,9 μV | — 19,1 μV |
| Erhitzt: 1 Minute auf 306° C | 1,3 | — 4,5 |
| 2 „ „ 306 | 1,5 | — 5,6 |
| 3 „ „ 306 | 1,0 | — 5,3 |
| 10 „ „ 306 | 1,0 | — 4,5 |
| 1/2 Stunde „ 306 | 1,1 | — 4,5 |
| 1 1/2 „ „ 306 | 0,8 | — 4,5 |
| 3 1/2 „ „ 306 | 1,0 | — 4,7 |
| 6 „ „ 306 | 1,0 | — 4,5 |

Man sieht hieraus, daß durch höhere Anlaßtemperaturen die Thermokräfte schneller und auch tiefer erniedrigt werden. Trägt man die Endwerte in Abhängigkeit von der Temperatur auf, so bekommt man einen stetigen Verlauf (siehe folgende Tabelle).

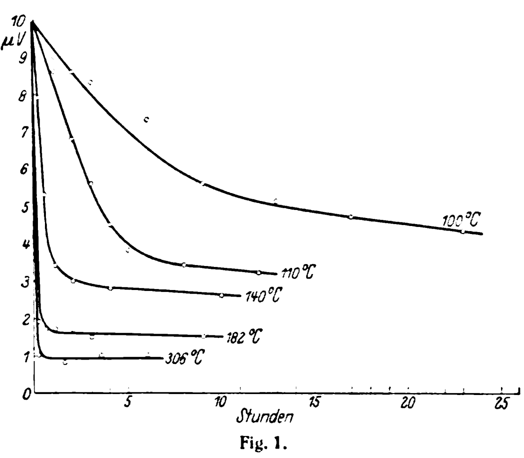


Fig. 1.

Für eine kurze Erklärung genügt es, daran zu erinnern, daß bei höheren Temperaturen die Elastizitätsgrenze, welche doch für die größten möglichen inneren Spannungen maßgebend ist, erniedrigt wird; daher muß die Thermokraft, die wir als Maß der inneren Spannungen betrachten wollen, je nach der Höhe der Anlaßtemperaturen, mehr oder weniger sinken.

| | Endwert der Thermokraft zwischen | |
|---|---|---|
| | 100° C und 0° C | — 195° C und 0° C |
| Nach der Deformation (im Mittel) . . . | 9,9 μV | — 18,8 μV |
| Stab 1 erhitzt auf 100° C . . . . . . | 3,4 | — 12,0 |
| „ 2 „ „ 110 . . . . . . | 3,2 | — 10,1 |
| „ 3 „ „ 140 . . . . . . | 2,8 | — 9,6 |
| „ 4 „ „ 182 . . . . . . | 1,5 | — 7,3 |
| „ 5 „ „ 306 . . . . . . | 1,0 | — 4,5 |

**Eindhoven**, Nat. Lab. d. N. V. Philips' Gloeilampenf., Januar 1928.

# Beiträge zur Thermodynamik der Gemische.

Von **V. Fischer** in Frankfurt a. M.

(Eingegangen am 8. April 1928.)

Ableitung der Ausdrücke für die Mischungskontraktionen. Berechnung der Mischungswärmen, der Kontraktionen und der Dampfspannungen eines Wasser-Schwefelsäuregemisches.

## I. Allgemeine Ableitungen.

### Bestimmung der Mischungskontraktionen.

1. Unter Benutzung der bisher verwendeten Bezeichnungen* gilt für die Differentiale der Wärmeinhalte $\mathfrak{i}$ eines Gemisches aus zwei Bestandteilen 1 und 2 im Zustand $f$ allgemein:

$$d\mathfrak{i}_{f_1} = \mathfrak{c}_{p f_1} dT - A T^2 \left(\frac{\partial \frac{\mathfrak{v}_{f_1}}{T}}{\partial T}\right)_{p, z_{f_1}} dp + \left(\frac{\partial \mathfrak{i}_{f_1}}{\partial z_{f_1}}\right)_{p, T} d z_{f_1} \tag{1}$$

$$d\mathfrak{i}_{f_2} = \mathfrak{c}_{p f_2} dT - A T^2 \left(\frac{\partial \frac{\mathfrak{v}_{f_2}}{T}}{\partial T}\right)_{p, z_{f_2}} dp + \left(\frac{\partial \mathfrak{i}_{f_2}}{\partial z_{f_2}}\right)_{p, T} d z_{f_2}. \tag{2}$$

Integrieren wir Gleichung (1) bei gleichbleibender Temperatur und gleichbleibendem Druck, so folgt

$$\mathfrak{i}_{f_1} = \int_1^{z_{f_1}} \left(\frac{\partial \mathfrak{i}_{f_1}}{\partial z_{f_1}}\right)_{p, T} d z_{f_1} + f(p, T). \tag{3}$$

Für

$$z_{f_1} = 1,$$

also für den Stoff 1 im ungemischten Zustand muß

$$\mathfrak{i}_{f_1} = i_{f_1} \tag{4}$$

werden, d. h. es muß der Ausdruck $\mathfrak{i}_{f_1}$ für den Wärmeinhalt des Stoffes in der Mischung übergehen in den Ausdruck $i_{f_1}$ für den Wärmeinhalt des reinen Stoffes. Der Vergleich von (3) und (4) ergibt

$$f(p, T) = i_{f_1}.$$

Mithin wird

$$\mathfrak{i}_{f_1} = i_{f_1} + \int_1^{z_{f_1}} \left(\frac{\partial \mathfrak{i}_{f_1}}{\partial z_{f_1}}\right)_{p, T} d z_{f_1}. \tag{5}$$

* V. Fischer, ZS. f. Phys. 46, 427, 1928.

Dasselbe gilt für $\mathfrak{i}_{f_2}$. Es folgt daher allgemein für die Mischungswärmen

$$\mathfrak{q}_{f_1} = \int_1^{z_{f_1}} \left(\frac{\partial \mathfrak{i}_{f_1}}{\partial z_{f_1}}\right)_{p,T} d z_{f_1}, \tag{6}$$

$$\mathfrak{q}_{f_2} = \int_1^{z_{f_2}} \left(\frac{\partial \mathfrak{i}_{f_2}}{\partial z_{f_2}}\right)_{p,T} d z_{f_2}. \tag{7}$$

Diese Ausdrücke sind unabhängig von der Zustandsgleichung der reinen Stoffe.

2. Die allgemeine Beziehung

$$m_1 z_{f_1} \left(\frac{\partial \mathfrak{i}_{f_1}}{\partial z_{f_1}}\right)_{p,T} + m_2 z_{f_2} \left(\frac{\partial \mathfrak{i}_{f_2}}{\partial z_{f_1}}\right)_{p,T} = 0 \tag{8}$$

ist erfüllt durch

$$\left(\frac{\partial \mathfrak{i}_{f_1}}{\partial z_{f_1}}\right)_{p,T} = f(p,T) \frac{A R_1}{z_{f_1}} \tag{9}$$

$$\left(\frac{\partial \mathfrak{i}_{f_2}}{\partial z_{f_2}}\right)_{p,T} = f(p,T) \frac{A R_2}{z_{f_2}}. \tag{10}$$

Für eine Anzahl von Fällen zeigt sich, daß die Versuchsergebnisse wiedergegeben werden durch

$$f(p,T) = (a \ln T + b)(a_1 p + b_1), \tag{11}$$

wobei $a$, $b$ und $a_1$, $b_1$ Konstante bedeuten. Führen wir (11) und (9) in (5) ein, so erhalten wir unter Beachtung, daß Gleichung (5) aus (1) durch Integration bei gleichbleibendem Druck und gleichbleibender Temperatur hervorgegangen ist,

$$\mathfrak{i}_{f_1} = i_{f_1} + (a \ln T + b)(a_1 p + b_1) A R_1 \ln z_{f_1}. \tag{12}$$

Aus (12) folgt nach (1)

$$\left(\frac{\partial \mathfrak{i}_{f_1}}{\partial T}\right)_{p, z_{f_1}} = \mathfrak{c}_{p f_1} = c_{p f_1} + \frac{a}{T}(a_1 p + b_1) A R_1 \ln z_{f_1} \tag{13}$$

und

$$\left(\frac{\partial \mathfrak{i}_{f_1}}{\partial p}\right)_{T, z_{f_1}} = - A T^2 \left(\frac{\partial \frac{\mathfrak{v}_{f_1}}{T}}{\partial T}\right)_{p, z_{f_1}} = - A T^2 \left(\frac{\partial \frac{v_{f_1}}{T}}{\partial T}\right)_p + (a \ln T + b) a_1 A R_1 \ln z_{f_1} \tag{14}$$

Integrieren wir (14) bei gleichbleibendem $p$ und $z_{f_1}$, so wird

$$\mathfrak{v}_{f_1} = v_{f_1} + (a \ln T + c) a_1 R_1 \ln z_{f_1}, \tag{15}$$

dabei bedeutet

$$c = a + b. \tag{16}$$

Zur Überprüfung von Gleichung (15) führen wir sie in (14) ein. Wir sehen dann, daß die Differentialgleichung (14) durch (15) erfüllt ist.

Ebenso erhalten wir

$$\mathfrak{i}_{f_2} = i_{f_2} + (a \ln T + b)(a_1 p + b_1) A R_2 \ln z_{f_2} \tag{17}$$

$$\mathfrak{c}_{p f_2} = c_{p f_2} + \frac{a}{T}(a_1 p + b_1) A R_2 \ln z_{f_2} \tag{18}$$

und

$$\mathfrak{v}_{f_2} = v_{f_2} + (a \ln T + c) a_1 R_2 \ln z_{f_2}. \tag{19}$$

3. Wir kommen zur Bestimmung der Entropien $\mathfrak{s}_{f_1}$ und $\mathfrak{s}_{f_2}$. Für deren Differentiale gilt allgemein:

$$d\mathfrak{s}_{f_1} = \mathfrak{c}_{p f_1} \frac{dT}{T} - A\left(\frac{\partial \mathfrak{v}_{f_1}}{\partial T}\right)_{p, z_{f_1}} dp + \left(\frac{\partial \mathfrak{s}_{f_1}}{\partial z_{f_1}}\right)_{p, T} d z_{f_1}, \tag{20}$$

$$d\mathfrak{s}_{f_2} = \mathfrak{c}_{p f_2} \frac{dT}{T} - A\left(\frac{\partial \mathfrak{v}_{f_2}}{\partial T}\right)_{p, z_{f_2}} dp + \left(\frac{\partial \mathfrak{s}_{f_2}}{\partial z_{f_2}}\right)_{p, T} d z_{f_2}. \tag{21}$$

Führen wir in Gleichung (20) die Ausdrücke (13) und (15) ein, so geht sie nach einfacher Umformung über in

$$d\mathfrak{s}_{f_1} = d s_{f_1} - A R_1 a \ln z_{f_1} d \frac{a_1 p + b_1}{T} + \left(\frac{\partial \mathfrak{s}_{f_1}}{\partial z_{f_1}}\right)_{p, T} d z_{f_1}. \tag{22}$$

Integrieren wir (22) bei gleichbleibendem $z_{f_1}$, so erhalten wir

$$\mathfrak{s}_{f_1} = s_{f_1} - A R_1 a \frac{a_1 p + b_1}{T} \ln z_{f_1} + f(z_{f_1}). \tag{23}$$

Bei Geltung der Mischungsregel für die Wärmeinhalte muß der zweite Summand in Gleichung (23) vernachlässigbar klein werden und es geht (23) über in den bekannten Ausdruck

$$\mathfrak{s}_{f_1} = s_{f_1} - A R_1 \ln z_{f_1}. \tag{24}$$

Damit ist $f(z_{f_1})$ bestimmt und es ergibt sich aus (23) und (24)

$$\mathfrak{s}_{f_1} = s_{f_1} - A R_1 \left[\frac{a}{T}(a_1 p + b_1) + 1\right] \ln z_{f_1}. \tag{25}$$

Ebenso wird

$$\mathfrak{s}_{f_2} = s_{f_2} - A R_2 \left[\frac{a}{T}(a_1 p + b_1) + 1\right] \ln z_{f_2}. \tag{26}$$

## II. Anwendungen.

### Wasser-Schwefelsäuregemische.

4. Mischungswärmen. Bei den bisher verwendeten Lösungen der Gleichung (8) folgt ein Höchst- oder Mindestwert für die Mischungs-

wärme $\bar{q}_f$ aus

$$\bar{q}_f = m_1 q_{f_1} = m_2 q_{f_2} \tag{27*}$$

für

$$z_{f_1} = z_{f_2} = 0{,}5.$$

Wir wollen diese Lösungen als symmetrische bezeichnen.

Eine Nachrechnung der Versuchswerte für Wasser-Schwefelsäuregemische zeigt, daß eine symmetrische Lösung für diese nicht gilt, sondern daß der Mindestwert für $\bar{q}_f$ bei $z_{f_1} = 0{,}58$ liegt. Es ergibt sich nun eine fast vollständige Übereinstimmung mit den Versuchswerten, wenn wir setzen:

$$\left(\frac{\partial i_{f_1}}{\partial z_{f_1}}\right)_{p,T} = (a_2 T + b_2) A R_1 z_{f_1} z_{f_2}, \tag{28}$$

$$\left(\frac{\partial i_{f_2}}{\partial z_{f_2}}\right)_{p,T} = (a_2 T + b_2) A R_2 z_{f_1}^2. \tag{29}$$

Dabei bedeuten $a_2$ und $b_2$ Konstante. Führen wir (28) und (29) in die allgemeine Gleichung (8) ein, so geht sie über in

$$(a_2 T + b_2) A z_{f_1}^2 z_{f_2} (m_1 R_1 - m_2 R_2) = 0. \tag{30}$$

Die Gleichung (8) ist daher durch (28) und (29) erfüllt.

Unter Beachtung, daß

$$\int_1^{z_{f_1}} \left(\frac{\partial i_{f_1}}{\partial z_{f_1}}\right)_{p,T} d z_{f_1} = - \int_0^{z_{f_2}} \left(\frac{\partial i_{f_1}}{\partial z_{f_1}}\right)_{p,T} d z_{f_2} \tag{31}$$

ist, folgt durch Integration aus (6) und (7), wenn wir darin (28) und (29) einführen, für die Mischungswärmen

$$q_{f_1} = -(a_2 T + b_2) A R_1 \left(\frac{z_{f_2}^2}{2} - \frac{z_{f_2}^3}{3}\right), \tag{32}$$

$$q_{f_2} = -(a_2 T + b_2) A R_2 \frac{z_{f_1}^3}{3}. \tag{33}$$

Für die Mischungswärme

$$\bar{Q}_f = x m_1 q_{f_1} + m_2 q_{f_2} \tag{34}$$

erhalten wir daher aus (32) und (33)

$$\bar{Q}_f = -1{,}985 (a_2 T + b_2) \left[x \left(\frac{z_{f_2}^2}{2} - \frac{z_{f_2}^3}{3}\right) + \frac{z_{f_1}^3}{3}\right]. \tag{35}$$

Nachdem

$$z_{f_1} = \frac{x}{x+1} \tag{36}$$

---

* V. Fischer, ZS. f. Phys. 46, 429, 1928, Gleichung (23).

ist, ergibt sich aus (35) durch eine einfache Umformung

$$\overline{Q}_f = -\frac{1,985}{6}(a_2 T + b_2)\frac{2x^2 + x}{(x+1)^2}. \tag{37}$$

Für

$$x = \infty$$

folgt (aus (37) als Grenzwert

$$\overline{Q}_f = -\frac{1,985}{3}(a_2 T + b_2). \tag{38}$$

5. Aus den Versuchswerten von Brönsted* kann geschlossen werden, daß die Mischungswärme $\overline{Q}_f$ mit ins Unendliche wachsendem $x$ keinem endlichen Grenzwert zustrebt, sondern langsam ins Unendliche wächst. Dies berücksichtigen wir durch den Ausdruck für $\overline{Q}_f$, den wir aus (12) und (17) erhalten. Damit wird nach Gleichung (34)

$$\overline{Q}_f = 1,985\,(a \ln T + b)(a_1 p + b_1)(x \ln z_{f_1} + \ln z_{f_2}). \tag{39}$$

Aus den beiden Teilbeträgen (38) und (39) ergibt sich nun für die gesamte Mischungswärme $\overline{Q}_f$, wobei wir den Ausdruck (39) gleichzeitig auf eine für die Berechnung geeignete Form bringen,

$$\overline{Q}_f = -\frac{1,985}{6}(a_2 T + b_2)\frac{2x^2 + x}{(x+1)^2} + 1,985\,(p + c_1)(a' \lg T + b')\,[x \lg x - (x+1)\lg(x+1)]. \tag{40}$$

Darin ist

$$c_1 = \frac{b_1}{a_1}, \tag{41}$$

$$a' = \overline{2,3}^2\, a\, a_1, \tag{42}$$

$$c' = 2,3\, c\, a_1, \tag{43}$$

und nach (16)

$$b' = c' - \frac{a'}{2,3}. \tag{44}$$

Es wird nun für Wasser-Schwefelsäuregemische

$$a_2 = 1,6,$$
$$b_2 = 24\,550,$$
$$c_1 = 1296,$$
$$a' = -0,263,$$
$$b' = 0,878,$$
$$c' = 0,764.$$

---

* J. N. Brönsted, ZS. f. physik. Chem. 68, 698, 1910.

Die Temperatur $T$, bei der die Mischungswärmen gemessen wurden, beträgt 283,5° abs., der Druck $p$ ist 1 kg/cm². Damit und mit den obigen Zahlwerten folgt aus (40)

$$\bar{Q}_f = -8270 \frac{2x^2 + x}{(x+1)^2} + 600 [x \lg x - (x+1) \lg (x+1)]. \quad (45)$$

In der Tabelle 1 sind für verschiedene Werte von $x$ die aus Gleichung (45) berechneten Mischungswärmen $-\bar{Q}_f$ und zum Vergleich die Versuchswerte verschiedener Forscher eingetragen.

Tabelle 1.

| $x$ | Gleichung (45) | Thomsen | Pickering | Brönsted |
|---|---|---|---|---|
| 0,5 | 3 921 | — | 3 706 | 3 750 |
| 1 | 6 562 | 6 380 | 6 667 | 6 710 |
| 2 | 9 687 | 9 418 | 9 906 | 10 020 |
| 4 | 12 561 | — | 12 902 | 12 830 |
| 9 | 14 989 | 14 952 | 15 675 | 15 580 |
| 19 | 16 355 | 16 256 | 16 916 | — |
| 49 | 17 324 | 16 684 | 17 361 | — |
| 99 | 17 934 | 16 858 | 17 610 | 17 600 |
| 199 | 18 057 | 17 065 | 17 748 | 17 760 |
| 399 | 18 300 | 17 313 | 18 073 | 18 120 |
| 799 | 18 509 | 17 641 | 18 560 | 18 500 |
| 1599 | 18 706 | 17 857 | 18 967 | 19 040 |

6. Für die Mischungswärme

$$\bar{q}_f = m_1 z_{f_1} q_{f_1} + m_2 z_{f_2} q_{f_2} \quad (46)$$

erhalten wir aus (32) und (33) sowie (12) und (17)

$$\bar{q}_f = -8270 \frac{z_{f_1} z_{f_2}}{6} (z_{f_1} + 1) + 600 (z_{f_1} \lg z_{f_1} + z_{f_2} \lg z_{f_2}), \quad (47)$$

wobei sich der Index 1 auf Wasser, der Index 2 auf Schwefelsäure bezieht. Aus

$$\frac{d\bar{q}_f}{d z_{f_1}} = 0$$

folgt für den Mindestwert von $\bar{q}_f$

$$230 (1 - 3 z_{f_1}^2) = \lg z_{f_1} - \lg z_{f_2}. \quad (48)$$

Der Einfluß des Ausdrucks rechts vom Gleichheitszeichen ist vernachlässigbar gering, so daß sich aus (48)

$$z_{f_1} = \frac{1}{\sqrt{3}} = 0{,}58$$

ergibt. Um dies Ergebnis an den Versuchswerten für $\overline{Q}_f$ zu prüfen, müssen wir aus diesen $\bar{\mathfrak{q}}_f$ ermitteln. Dazu beachten wir, daß

$$\mathfrak{q}_f = \frac{\overline{Q}_f}{m_1 x + m_2} = \frac{\bar{\mathfrak{q}}_f}{m_1 z_{f_1} + m_2 z_{f_2}} \qquad (49)$$

ist. Unter Berücksichtigung von (36) geht (49) über in

$$\bar{\mathfrak{q}}_f = \frac{\overline{Q}_f}{x+1}. \qquad (50)$$

Berechnen wir nun $\bar{\mathfrak{q}}_f$ aus den Versuchswerten von Brönsted und tragen uns in einem Diagramm über den $z_{f_1}$ als Abszissen die zugehörigen $\bar{\mathfrak{q}}_f$ als Ordinaten auf, so erhalten wir eine Kurve, die in Übereinstimmung mit dem aus (48) berechneten Wert für $z_{f_1} = 0{,}58$ einen Mindestwert hat.

7. Volumenkontraktionen. Wir setzen

$$v_f = v_{f_1} x_{f_1} + v_{f_2} x_{f_2}. \qquad (51)$$

Es bedeutet somit $v_f$ den spezifischen Rauminhalt des Gemisches, wenn die Mischung der beiden Stoffe ohne Kontraktion erfolgen würde. Wir erhalten dann für die Berechnung der Kontraktion aus (15) und (19)

$$\mathfrak{v}_f - v_f = (a \ln T + c)\, a_1 (R_1 x_{f_1} \ln z_{f_1} + R_2 x_{f_2} \ln z_{f_2}). \qquad (52)$$

Die Ausdrücke (28) und (29) liefern keinen Beitrag zur Kontraktion, da sie vom Druck unabhängig sind.

Unter Beachtung von (42) und (43) schreiben wir Gleichung (52) in der Form

$$\mathfrak{v}_f - v_f = (a' \lg T + c')(R_1 x_{f_1} \lg z_{f_1} + R_2 x_{f_2} \lg z_{f_2}). \qquad (53)$$

Dabei bezieht sich wieder der Index 1 auf Wasser, der Index 2 auf Schwefelsäure und es sind die Gaskonstanten

$$R_1 = \frac{84\,800}{m_1} = 4710\,\mathrm{cm},$$

$$R_2 = \frac{84\,800}{m_2} = 865{,}3\,\mathrm{cm}.$$

Damit und mit den Werten für $a'$ und $c'$ geht Gleichung (53) über in

$$\mathfrak{v}_f - v_f = (0{,}764 - 0{,}263 \lg T)(4710\, x_{f_1} \lg z_{f_1} + 865{,}3\, x_{f_2} \lg z_{f_2}). \qquad (54)$$

Wir können nun $v_f$ aus (51) berechnen und in Gleichung (54) einführen, dann erhalten wir aus dieser $\mathfrak{v}_f$. Dessen reziproker Wert ergibt das spezifische Gewicht der Mischung. Dieses ist für verschiedene Konzentrationen und verschiedene Temperaturen von Domke bestimmt worden*. In Tabelle 2 sind die aus Gleichung (54) berechneten und die von Domke gemessenen Werte der spezifischen Gewichte eingetragen.

* Siehe Landolt-Börnstein, Physikalisch-Chemische Tabellen, 5. Aufl., Bd. I, herausgegeben von W. A. Roth und K. Scheel. Berlin 1923.

Tabelle 2.

| $x_{f_2}$ | 0° | | 25° | | 50° | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Gl. (54) | Domke | Gl. (54) | Domke | Gl. (54) | Domke |
| 0 | 0,999 9 | 0,9999 | 0,997 1 | 0,9971 | 0,988 1 | 0,9881 |
| 0,1 | 1,073 65 | 1,0735 | 1,067 7 | 1,0640 | 1,055 1 | 1,0517 |
| 0,2 | 1,149 2 | 1,1510 | 1,140 2 | 1,1365 | 1,125 4 | 1,1215 |
| 0,3 | 1,230 9 | 1,2326 | 1,218 4 | 1,2150 | 1,200 5 | 1,1978 |
| 0,4 | 1,319 85 | 1,3179 | 1,303 4 | 1,2991 | 1,282 2 | 1,2822 |
| 0,5 | 1,416 9 | 1,4110 | 1,396 1 | 1,3911 | 1,371 3 | 1,3719 |
| 0,6 | 1,521 95 | 1,5154 | 1,496 3 | 1,4940 | 1,467 9 | 1,4735 |
| 0,7 | 1,633 6 | 1,6293 | 1,603 05 | 1,6059 | 1,571 05 | 1,5838 |
| 0,8 | 1,746 6 | 1,7482 | 1,711 8 | 1,7221 | 1,677 2 | 1,6971 |
| 0,9 | 1,845 8 | 1,8361 | 1,809 4 | 1,8091 | 1,774 8 | 1,7829 |
| 1 | 1,851 7 | 1,8517 | 1,825 5 | 1,8255 | 1,801 3 | 1,8013 |

Für den Höchstwert der Kontraktion folgt aus (54)

$$R_1 \ln z_{f_1} = R_2 \ln z_{f_2}. \tag{55}$$

Die Molekulargewichte sind für Wasser

$$m_1 = 18$$

und für Schwefelsäure

$$m_2 = 98.$$

Wir können daher (55) auch schreiben:

$$49 \lg z_{f_1} = 9 \lg z_{f_2}. \tag{56}$$

Daraus finden wir die Gewichtskonzentration $x_{f_2}$, für die die Kontraktion einen Höchstwert hat, indem wir in einem Diagramm mit $x_{f_2}$ als Abszissen die beiden durch (56) gegebenen logarithmischen Linien aufzeichnen. Ihr Schnittpunkt bestimmt uns den gesuchten Wert zu

$$x_{f_2} = 0{,}625.$$

Nach Gleichung (55) ändert sich dieser Wert mit der Temperatur nicht. Aus den Versuchswerten von Domke ergibt sich

$$x_{f_2} = 0{,}64,$$

und zwar ebenfalls unabhängig von der Temperatur.

8. Dampfspannungen. Unter der Annahme, daß sich in dem betrachteten Bereich aus einem flüssigen Wasser-Schwefelsäuregemisch nur Wasserdampf entwickelt, gilt für das Gleichgewicht zwischen Flüssigkeit und Dampf

$$\mu_{f_1} = \varphi_{g_1}, \tag{57}$$

wobei $\mu_{f_1}$ das thermodynamische Potential des Wassers in der flüssigen Mischung und $\varphi_{g_1}$ das thermodynamische Potential des Wasserdampfes

bedeutet. Ist ferner $\zeta_f$ das thermodynamische Potential der Mischung, so folgt aus

$$\zeta_f = x_{f_1}\mu_{f_1} + x_{f_2}\mu_{f_2} \tag{58}$$

und

$$\left(\frac{\partial \zeta_f}{\partial x_{f_2}}\right)_{p,T} = \mu_{f_2} - \mu_{f_1}, \tag{59}$$

unter Beachtung von (57)

$$\frac{\zeta_f - \varphi_{g_1}}{x_{f_2}} = \left(\frac{\partial \zeta_f}{\partial x_{f_2}}\right)_{p,T}. \tag{60}$$

Zeichnen wir uns daher in einer Ebene von gleichbleibendem Drucke $p$ die Isotherme eines $\zeta$, $x$-Diagramms ein, tragen über $x_{f_2} = 0$ den Wert von $\varphi_{g_1}$ als Ordinate auf und ziehen von dieser eine Tangente an die Isotherme, so bestimmt uns der Berührungspunkt die gesuchte Gleichgewichtskonzentration $x_{f_2}$ bei dem gegebenen Sättigungsdruck $p$ und der gegebenen Siedetemperatur $T$.

9. Einfacher als dieses zeichnerische Verfahren ist das rechnerische. Aus (57) ergibt sich

$$i_{f_1} - i_{g_1} = (s_{f_1} - s_{g_1})\,T. \tag{61}$$

Führen wir in (61) für $i_{f_1}$ und $s_{f_1}$ die Ausdrücke ein, die sich aus (9), (10) sowie (28), (29) ergeben und setzen wir voraus, daß im betrachteten Bereich für den Wasserdampf die Gesetze vollkommener Gase gelten, so erhalten wir

$$\ln p = \ln P + y_f \ln z_{f_1} - y_f' \left(\frac{z_{f_2}^2}{2} - \frac{z_{f_2}^3}{3}\right). \tag{62}$$

Dabei bedeuten

$$y_f = \frac{a \ln T + c}{T}(a_1 p + b_1) + 1, \tag{63}$$

$$y_f' = a_2(1 - \ln T) + \frac{b_2}{T}. \tag{64}$$

$P$ ist der Sättigungsdruck des Wasserdampfes über reinem Wasser bei der Siedetemperatur des Wasser-Schwefelsäuregemisches.

Ein Mittel, um die Gleichung (62) zu überprüfen, gibt uns die Kirchhoffsche Beziehung

$$A\,R_1\,T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln \frac{P}{p} = q_{f_1}. \tag{65}$$

Nach (63) und (64) ist

$$\frac{d y_f}{d T} = -\frac{(a \ln T + b)(a_1 p + b_1)}{T^2}, \tag{66}$$

$$\frac{d y_f'}{d T} = -\frac{a_2 T + b_2}{T^2}. \tag{67}$$

Mit (66) und (67) folgt daher aus (62)

$$A R_1 T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln \frac{P}{p} = A R_1 \left[ (a \ln T + b)(a_1 p + b_1) \ln z_{f_1} - (a_2 T + b_2)\left(\frac{z_{f_2}^2}{2} - \frac{z_{f_2}^3}{3}\right)\right]. \quad (68)$$

Der Vergleich von (68) mit (12) und (32) zeigt, daß Gleichung (65) durch (62) erfüllt ist.

10. Um Gleichung (62) auf eine für die Berechnung geeignete Form zu bringen, führen wir wieder die Beziehungen (41) bis (43) mit den zugehörigen Zahlwerten ein, wobei wir $p$ in $y_f$ als sehr klein gegen $c_1$ vernachlässigen können. Es wird dann:

$$\lg p = \lg P + y_f \lg z_{f_1} - \frac{y_f'}{2,3}\left(\frac{z_{f_2}^2}{2} - \frac{z_{f_2}^3}{3}\right) \quad (69)$$

und

$$y_f = \frac{563,48}{T}(0,764 - 0,263 \lg T) + 1, \quad (70)$$

$$y_f' = \frac{10662}{T} - 1,6(\lg T - 0,4343). \quad (71)$$

In Tabelle 3 sind verschiedene Werte der Dampfspannungen $p$ in mm Hg, die aus Gleichung (69) berechnet wurden, eingetragen und hierbei die zu den Siedetemperaturen $T$ gehörigen Dampfspannungen $P$ den Knoblauchschen Tabellen entnommen*. Zum Vergleich sind die Versuchswerte verschiedener Forscher hinzugefügt**. Wir sehen, daß die Übereinstimmung bei den höheren Werten von $z_{f_1}$ eine gute ist, hingegen treten bei den niederen Werten Abweichungen auf. Oberhalb $z_{f_1} = 0,65$ gilt Gleichung (69) bis zur Siedetemperatur von 140° C.

Tabelle 3.

| $z_{f_1}$ | 90° | | 55° | | 35° | | 15° | | 5° | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Gl. (69) | Versuch | Gl. (69) | Versuch | Gl. (69) | Versuch | Gl. (69) | Versuch | Gl. (69) | Versuch |
| 0,5 | — | — | — | — | 0,014 | 0,280 | 0,008 | 0,131 | 0,003 | 0,105 |
| 0,576 | 5,927 | 9,3 | 0,811 | 2,4 | 0,208 | 1,1 | 0,043 | 0,2 | — | — |
| 0,784 | 120,65 | 118,7 | 23,18 | 21,6 | 7,46 | 7,5 | 2,006 | 2,1 | — | — |
| 0,8 | — | — | — | — | 9,262 | 9,524 | 2,531 | 2,674 | 1,223 | 1,294 |
| 0,865 | — | — | 57,01 | 59,6 | 19,48 | 19,7 | 5,614 | 5,5 | — | — |
| 0,944 | — | — | — | — | 35,29 | 34,77 | 10,595 | 10,641 | 5,390 | 5,478 |

* O. Knoblauch, E. Raisch und H. Hausen, Tabellen und Diagramme für Wasserdampf. München und Berlin 1923.

** Landolt-Börnstein, Physikalisch-Chemische Tabellen, 5. Aufl., Bd. II, herausgegeben von W. A. Roth und K. Scheel. Berlin 1923.

# Untersuchungen über Paramagnetismus.

## Über die magnetischen Momente der Ionen von Elementen der Übergangsgruppen.

Von **D. M. Bose** und **H. G. Bhar** in Calcutta.

(Eingegangen am 1. März 1928.)

**Es werden vorläufige Messungsergebnisse über die magnetische Suszeptibilität von Salzen mitgeteilt, deren Kationen den Übergangsgruppen im periodischen System angehören; die Zahl ihrer Weissschen Magnetonen wird mit der nach der Hundschen und der von Bose vorgeschlagenen Formel berechneten verglichen.**

Es ist bekannt, daß die Elemente, die zu den verschiedenen Übergangsgruppen des periodischen Systems gehören, ebenso wie ihre Verbindungen durch große magnetische Momente, durch Farbe und katalytische Eigenschaften ausgezeichnet sind. Nach Ladenburg und Bohr wird in diesen Elementengruppen irgend eine innere Elektronenschale vervollständigt. Bisher sind die magnetischen Eigenschaften der Ionen der ersten Übergangsgruppe der Elemente, in der die $M_3$-Schale aufgefüllt wird, und der Gruppe der seltenen Erden, in der die $N_4$-Schale vervollständigt wird, eingehend untersucht worden. Das magnetische Moment pro Gramm-Atom dieser Ionen wurde entweder in Bohrschen oder in Weissschen Magnetonen gegeben. Im Verlauf der neuerlichen Entwicklung der Quantentheorie der Atomstruktur sind Versuche gemacht worden, das magnetische Moment jedes dieser Ionen durch die Elektronenzahl in den unvollständigen Schalen und deren Quantenzahlen auszudrücken. Einer der erfolgreichsten dieser Versuche stammt von Hund*. Er nimmt an, daß jedes in einer geschlossenen Bahn befindliche Elektron durch drei Quantenzahlen $n$, $l$, $s$ charakterisiert ist, wo $n$ die Hauptquantenzahl bedeutet, $l$ ein Maß für den Bahndrehimpuls und $s$ für den Drehimpuls des Elektrons selber ist. Sind mehrere Elektronen in der Schale vorhanden, so gilt ferner $\bar{l} = \sum_i l_i$ und $\bar{s} = \sum_i s_i$.

Die innere Quantenzahl $\bar{j}$, die ein Maß für den Gesamtdrehimpuls darstellt, ist durch $|\bar{l} - \bar{s}| \leqq \bar{j} \leqq \bar{l} + \bar{s}$ gegeben.

Nach Hund ist der Wert von $\bar{j}$, der der stabilsten Konfiguration des Atoms oder seines Ions entspricht, durch $\bar{j} = |\bar{l} - \bar{s}|$ für Elemente mit regelrechten Termen (Elektronenzahl der Schale $z \leqq 2l + 1$) und

* ZS. f. Phys. **33**, 361, 1925.

durch $\bar{j} = \bar{l} + \bar{s}$ für solche mit $z \geqq 2l + 1$ gegeben. Kennt man den Wert von $\bar{j}$, so läßt sich das magnetische Moment $\mu$ des Ions oder Atoms nach der Formel

$$\mu = \bar{j} \cdot g$$

mit

$$g = 1 + \frac{1}{2} \frac{\bar{j}(\bar{j}+1) + \bar{s}(\bar{s}+1) - \bar{l}(\bar{l}+1)}{\bar{j}(\bar{j}+1)}$$

berechnen. Wir können auch $\mu = n_B \cdot \mu_1$ setzen, wo $\mu_1$ ein Bohrsches Magneton bedeutet. Die dem entsprechende Zahl Weissscher Magnetonen $n_W$ des Ions ist dann durch $n_W = 4{,}97\, g \sqrt{\bar{j}(\bar{j}+1)}$ gegeben.

Auf diesem Wege hat Hund die Werte von $n_W$ berechnet, die den verschiedenen Besetzungen der $N_4$-Schale der Ionen in der Gruppe der seltenen Erden entsprechen und er erreichte eine bemerkenswert gute Übereinstimmung mit den von St. Meyer und Cabrera experimentell gefundenen Werten. Benutzt man aber die Methode zur Berechnung von $n_W$ für die Ionen der ersten Übergangsgruppe, in der die $M_3$-Schale aufgefüllt wird, findet man durchaus keine Übereinstimmung mit den experimentellen Daten.

In einer vor kurzem erschienenen Arbeit* hat der eine von uns gezeigt, daß man zu einer viel besseren Übereinstimmung mit den experimentellen Werten für die Ionen dieser Elementengruppe kommt, wenn man in den Hundschen Ausdrücken für $\bar{j}$ und $g$, $\bar{l} = 0$ setzt; das bedeutet physikalisch, daß in einer unvollständigen Schale nur die Drehimpulse der Elektronen zum magnetischen und mechanischen Moment beitragen. Unter dieser Annahme ist die Zahl der Weissschen Magnetonen, die ein Ion mit $z$ Elektronen in einer unvollständigen Schale enthält,

$$n_W = 4{,}97 \sqrt{z(z+2)} \quad \text{für} \quad z \leqq 2l + 1$$

und

$$n_W = 4{,}97 \sqrt{z'(z'+2)} \quad \text{für} \quad z \geqq 2l + 1$$

$$\text{mit} \quad z' = 2(2l+1) - z.$$

Vermittels dieser Annahmen läßt sich nicht nur die Magnetonenzahl dieser Ionen erfolgreich berechnen, sondern es läßt sich auch die sogenannte magnetomechanische Anomalie, die die ferromagnetischen Metalle und Legierungen zeigen, erklären.

Danach hätten wir also zwei Gruppen von Elementen, in deren einer nur der Drehimpuls der Elektronen zum mechanischen und magne-

* D. M. Bose, ZS. f. Phys. 43, 864, 1927.

tischen Moment beiträgt, während in der anderen sowohl der Drehimpuls der Elektronen wie der Bahndrehimpuls wirksam sind.

Bisher sind die magnetischen Momente der Verbindungen der anderen Übergangsgruppen, d. h. der Palladium-, der Platin- und der Urangruppe noch nicht untersucht worden. Diese Arbeit stellt einen vorläufigen Bericht über die von uns ausgeführten Untersuchungen dar.

Benutzte Apparatur. Zur Messung der Suszeptibilitäten der zu untersuchenden Stoffe, die immer als Pulver vorlagen, wurde eine Curiesche magnetische Wage benutzt. Der Apparat wurde von Zeit zu Zeit durch die bekannte Suszeptibilität von destilliertem Wasser geeicht. Zur Berechnung des magnetischen Moments pro Gramm-Molekül der Stoffe wurde angenommen, daß dies dem Glirieschen Gesetz $\chi T$ = const gehorcht. Wir haben vor, die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität zu messen, um das Weisssche Korrektionsglied $\Delta$ bestimmen zu können.

Ergebnisse. Tabelle 1 bringt die Anzahl Weissscher Magnetonen der verschiedenen untersuchten Salze. Die Vanadium-, Molybdän-, Wolfram-, Tantal-, Uran- und Platinsalze wurden im chemischen Laboratorium unter der Leitung von P. Ray hergestellt. Die Chloride des Ruthenium, Rhodium, Palladium, Osmium und Iridium bezogen wir von Kahlbaum. Neuerdings sind die Suszeptibilitäten dieser Verbindungen auch von Cabrera und Dupérier* gemessen worden, die diese Salze

Tabelle 1.

| Element | Salz | Wertigkeit | Zahl der Weissschen Magnetonen | Bemerkungen |
|---|---|---|---|---|
| Vanadium | $V_2(SO_4)_3H_2SO_4, 12H_2O$ | $V^{+++}$ | 12,6 | |
| Molybdän | $K_3MoCl_6, 12H_2O$ | $Mo^{+++}$ | 18,1 | |
| | $Mo(SCN)_6(NH_3)_4, 4H_2O$ | $Mo^{+++}$ | 18,4 | |
| Ruthenium | $RuCl_3$ | $Ru^{+++}$ | ~ 1,5 | |
| Rhodium | $RhCl_3$ | $Rh^{+++}$ | ~ 1,5 | |
| Palladium | $PdCl_2$ | $Pd^{++}$ | diamagn. | |
| Tantal | $KTaF_6$ | $Ta^{V}$ | diamagn. | |
| Wolfram | $K_3W_2Cl_9$ | $W^{+++}$ | ~ 2 | Wegen Diamagnetismus korrigiert |
| | $K_2W(OH)Cl_5$ | $W^{IV}$ | 8,9 | |
| Osmium | $OsCl_3$ | $Os^{+++}$ | diamagn. | |
| Iridium | $IrCl_4$ | $Ir^{IV}$ | 9,5 | Wegen Diamagnetismus korrigiert |
| | $2IrCl_3, 3H_2O$ | $Ir^{+++}$ | ~ 2,4 | |
| Platin | $PtCl_2$ | $Pt^{++}$ | diamagn. | |
| | $PtCl_4$ | $Pt^{IV}$ | diamagn. | |
| Thor | $Th(CO_3)_2$ | $Th^{IV}$ | diamagn. | |
| Uran | $UO_2(NO_3)_2, 6H_2O$ | $U^{VI}$ | diamagn. | |
| | $U(C_2O_4)_2$ | $U^{IV}$ | 12,1 | |

* B. Cabrera und A. Dupérier, C. R. 485, 414, 1927.

von Heraeus in Hanau hatten. Obgleich im allgemeinen ihre und unsere Ergebnisse qualitativ übereinstimmen, zeigen sich doch gewisse Unstimmigkeiten einzelner Werte.

Wir haben bisher noch nicht festgestellt, ob irgendwelche paramagnetischen oder andere Verunreinigungen in den Kahlbaumschen Präparaten vorhanden sind.

Alle Elemente, für die die Suszeptibilitäten ihrer Verbindungen gemessen wurden, gehören zu den verschiedenen Übergangsgruppen, in denen die $M_3$-, $N_3$-, $P_3$- bzw. $O_3$-Schale aufgefüllt werden. Die Zahl der Weissschen Magnetonen ihrer Ionen läßt sich entweder nach der Hundschen Formel oder der von uns vorgeschlagenen* berechnen. In Tabelle 2 sind die nach diesen Formeln theoretisch berechneten Werte den von uns experimentell gefundenen gegenübergestellt.

Tabelle 2.

| Zahl der Elektronen in der Schale | | $z = 0$ | 1 | 2 | 3 | 4 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $n_W$ (ber.) | Hund | 0 | 7,7 | 8,1 | 3,9 | 0 |
| | Bose | 0 | 8,6 | 14,1 | 19,2 | 24,4 |
| $n_W$ (gef.) | $M_3$-Schale | — | — | $V^{+++}$ 12,6 | $Cr^{+++}$ 18,9 | $Mn^{+++}$ 25 |
| | $N_3$-Schale | — | — | — | $Mo^{+++}$ 18,1 | — |
| | $O_3$-Schale | $Ta^{V}$ diam. | — | $W^{IV}$ 8,9 | $W^{+++}$ 2 | — |
| | $P_3$-Schale | $Th^{IV}$ diam. | — | $Ur^{IV}$ 12,1 | — | — |

| Zahl der Elektronen in der Schale | | $z = 5$ | 6 | 7 | 8 | 9 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $n_W$ (ber.) | Hund | 29,6 | 33,6 | 33,2 | 28,0 | 17,7 |
| | Bose | 29,6 | 24,4 | 19,2 | 14,1 | 8,6 |
| $n_W$ (gef.) | $M_3$-Schale | $Fe^{+++}$ 29 | $Fe^{++}$ 26 | $Co^{++}$ 25 | $Ni^{++}$ 16 | $Cu^{++}$ 9,2 |
| | $N_3$-Schale | $Ru^{+++}$ 1,5 | $Rh^{+++}$ 1,5 | — | $Pd^{++}$ diam. | — |
| | $O_3$-Schale | $Ir^{IV}$ 9,5 | $Pt^{IV}$ diam. | — | $Pt^{++}$ diam. | — |
| | | $Os^{+++}$ diam. | $Ir^{+++}$ 2,4 | — | — | — |
| | $P_3$-Schale | — | — | — | — | — |

Diskussion. Die Ionen von Molybdän, Uran und Vanadium zeigen, daß allein der Elektronendrehimpuls ihr magnetisches Moment bewirkt. Tantal und Thor kommen nur in solchen Wertigkeitsstufen vor, daß kein Elektron mehr in Bahnen mit der azimutalen Quantenzahl 3 vorhanden ist, sie sind daher beide diamagnetisch. Die magnetischen Momente der drei- und vierwertigen Wolframionen deuten an, daß in beiden sowohl der Drehimpuls der Elektronen wie der Bahndrehimpuls wirksam

* l. c.

sind. Das mag daher kommen, daß Wolfram (Ordnungszahl 74) kurz nach der Gruppe der seltenen Erden kommt, und sich daher magnetisch ähnlich verhält. Interessant wäre es, das Verhalten eines drei- oder vierwertigen Tantalions (73) zu untersuchen, wenn sich solche Verbindungen herstellen ließen.

Wie die Tabelle zeigt, lassen sich die magnetischen Momente der Chloride der Palladium- und Platintriade nicht durch die Annahme erklären, daß in diesen Verbindungen die Metallatome proportional der Anzahl der mit ihnen verbundenen Chloratome ionisiert sind. Man hat Grund anzunehmen, daß die Bindung zwischen Metall und Chloratomen nicht heteropolar, sondern homöopolar ist, d. h. jedes der beiden miteinander verbundenen Atome liefert ein Elektron, und dies Paar bewegt sich in Bahnen um die beiden Atomkerne; solche Elektronenpaare haben das Moment Null. Zur Unterstützung dieser Annahme kann man die Art heranziehen, wie sich die beiden Platinchloride aus Platinchlorwasserstoffsäure $H_2PtCl_6$ bilden. Aus röntgenographischen Untersuchungen der Kristallstruktur des $K_2PtCl_6$* weiß man, daß die Guppe ($PtCl_6$) im Kristall als ein Komplex vorhanden ist, um den sich die Kaliumatome gruppieren. Die Bindungen zwischen dem Platinatom und den sechs Chloratomen sind nicht ionisierbar und daher homöopolar. Wird $H_2PtCl_6$ auf 165° in einem Strom trockenen HCl-Gases erhitzt, so bildet sich durch Abspalten von zwei HCl-Molekülen $PtCl_4$; steigert man die Temperatur weiter bis auf 300°, so spalten sich zwei Chloratome ab, so daß $PtCl_2$ entsteht. Unter der Annahme, daß in allen diesen Verbindungen die Bindungen zwischen dem Metall und den Chloratomen gleichartig bleiben, bringt die folgende Tabelle 3 die Elektronenverteilung in den äußeren Schalen der Metallatome sowohl als Elemente wie auch für den Fall,

Tabelle 3.

| Atom | $N_3$ | $O$ | Verbindung | $N_3$ | $O$ | $n_W$ (ber.) | $n_W$ (beob.) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Ru . . . . . | 6 | 2 | $RuCl_3$ | 9 | 2 | 8,6 | 1,3 |
| Rh . . . . . | 7 | 2 | $RhCl_3$ | 10 | 2 | 0 | dia. |
| Pd . . . . . | 8 | 2 | $PdCl_2$ | 10 | 2 | 0 | dia. |
| | $O_3$ | $P$ | | $O_3$ | $P$ | | |
| Os . . . . . | 6 | 2 | $OsCl_3$ | 9 | 2 | 8,6 | dia. |
| Ir . . . . . | 7 | 2 | $IrCl_3$ | 10 | 2 | 0 | dia. |
| | | | $IrCl_4$ | 9 | 4 | 8,6 | 9,5 |
| Pt . . . . . | 8 | 2 | $PtCl_2$ | 10 | 2 | 0 | dia. |
| | | | $PtCl_4$ | 10 | 4 | 0 | dia. |

* Vgl. H. Mark, Die Verwendung der Röntgenstrahlen usw., S. 434.

daß sie in den Chloriden Elektronen mit den Chloratomen gemeinsam haben. Die magnetischen Momente der Chloride werden aus der Besetzungszahl der $N_3$- bzw. $O_3$-Schale dieser Atome unter der Annahme berechnet, daß allein der Elektronendrehimpuls in Betracht kommt.

Diese Tabelle zeigt, daß wir eine qualitative Erklärung für die magnetischen Momente der Chloride der Palladium- und Platingruppe geben können. Die Unstimmigkeiten können auf die Unreinheit der sehr kleinen Mengen dieser Verbindungen, mit denen wir arbeiten mußten, geschoben werden. Für $Ru^{+++}$ fanden wir den $n_W$-Wert 1,3, während Cabrera und Dupérier* nach einer willkürlichen Korrektion für den Diamagnetismus von Anion und Kathion den $n_W$-Wert 12,9 erhalten, der höher als der theoretisch zu erwartende Wert 8,6 liegt. Hier mag der Unterschied zwischen experimentellem und theoretischem Wert an der willkürlich eingeführten Korrektion für den Diamagnetismus des Kathions $Ru^{+++}$ liegen. Weitere Untersuchungen mit sorgfältig gereinigten Salzen dieser Elemente sind notwendig, ehe wir genaue Werte für ihre molekularen Momente angeben können.

Zum Schluß danken wir Herrn P. Ray für seine Hilfe bei der Herstellung einiger der von uns untersuchten Verbindungen.

University College of Science, Februar 1928.

* l. c.

# Untersuchung über das Verhalten von echten und gezüchteten Perlen gegenüber ultraviolettem Licht.

Von **J. A. A. Leroux** und **E. Raub** in Schwäb.-Gmünd.

Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 28. März 1928.)

**Nach kurzem Eingehen auf die gebräuchlichen Methoden der Perlenuntersuchung werden die im ultravioletten Lichte durchgeführten Versuche beschrieben. Die erhaltenen Ergebnisse zeigen, daß ultraviolettes Licht bei geeigneter Versuchsanordnung als sehr gutes Hilfsmittel bei der Unterscheidung echter und gezüchteter Perlen dienen kann.**

Japanische Zuchtperlen mit Perlmutterkern können in so ausgezeichneter Güte erhalten werden, daß ihre Unterscheidung von wertvollen echten Perlen nicht ohne weiteres möglich ist. Auf die wichtigsten der vielen Untersuchungsmethoden soll im Nachstehenden kurz eingegangen und im Anschluß daran das eigentliche Thema behandelt werden.

Die Untersuchung der Oberfläche von Perlen gestattet am zweckmäßigsten ein binokulares Mikroskop. Eine verstellbare Lichtquelle beleuchtet das Untersuchungsobjekt, welches auf einem drehbaren Tische ruht und auch im durchfallenden Licht beobachtet werden kann. Bei stärkeren Vergrößerungen wendet man zweckmäßig einen Vertikalilluminator an, wodurch hohe Beleuchtungsstärken erreicht werden.

Nur in seltenen Fällen läßt die mikroskopische Untersuchung eine Unterscheidung echter Perlen von guten Zuchtperlen zu. Das Auffinden dünner Stellen in der Hülle, die den Perlmutterkern dunkel durchscheinen lassen, die Oberflächenstruktur* sowie auftretende parallele Schattenstreifen beim Durchleuchten der Zuchtperlen, sind keine zuverlässigen Unterscheidungsmerkmale.

Durch Verbindung des Mikroskops mit einem Kernmeßapparat** wird es möglich, bei gebohrten Perlen den Perlmutterkern festzustellen und seine Größe zu messen. Die Methode beruht auf der verschiedenen Lichtdurchlässigkeit der geschichteten Perlmutterkugel, welche parallel zur Schichtrichtung am größten, senkrecht zu dieser am geringsten ist. Bei einer echten Perle mit konzentrischen Schichten ist ein solcher Wechsel der Lichtstärke nicht zu beobachten. Die Abspiegelung des Bohrkanals

* R. Glaessner und K. Schlossmacher, Fachbl. d. Reichsverb. 1927, S. 115 u. 177; D. Goldschmiede-Ztg. 1927, Nr. 26.

** F. E. Wright, Journ. Wash. Acad. **13**, 1923; A. Calibourg und F. Ryziger, Le grand Négoce 1922; H. Michel und G. Riedl, D. Goldschmiede-Ztg. 1926, Nr. 11.



erfolgt mit Hilfe von schräg abgeschnittenen Nadeln aus Edelmetalldraht oder Glas.

Das unterschiedliche physikalische Verhalten des geschichteten Perlmutterkerns der Zuchtperlen in verschiedenen Richtungen ist bei dem Nackenschen Apparat* zur Unterscheidung von echten Perlen herangezogen worden. Aragonit, woraus sich neben organischer Substanz Perlmutter aufbaut, ist diamagnetisch, und zwar je nach der Lage der Kristallachsen verschieden stark. Daher stellt sich der geschichtete Perlmutterkern der Zuchtperlen im elektromagnetischen Felde orientierend ein, während konzentrisch aufgebaute echte Perlen von annähernder Kugelform in Ruhelage verbleiben.

Der Kernmeßapparat ebenso wie der Nackensche Apparat setzen das Vorhandensein eines geschichteten Perlmutterkerns in Zuchtperlen voraus. Sowie nun als Kern echte Perlen, z. B. Flußperlen, Verwendung finden, werden beide Untersuchungsmethoden unbrauchbar.

Bei Röntgenaufnahmen nach dem Verfahren von Debye und Scherrer** erscheinen bei echten Perlen ein System von Ringen, bei Perlmutterkugeln je nach dem Durchleuchten senkrecht oder parallel zur Schichtung Lauebilder in hexagonaler oder vierstrahliger Anordnung. Zuchtperlen mit Perlmutterkern weisen Überlagerungen von Ring- und Punktsystemen auf. Die Art der Lauebilder ist von der jeweiligen Richtung der Durchleuchtung abhängig und soll bei echten Perlen in allen Richtungen gleich bleiben. Neuerdings wird die Unterscheidung von Perlen nach ihren Röntgenschattenbildern*** günstiger beurteilt.

Das spezifische Gewicht, ebenso die Lumineszenzerscheinungen im ultravioletten Licht**** lassen echte Perlen von Zuchtperlen nicht unterscheiden.

Überblickt man die bis jetzt bekannten Methoden der Perlenuntersuchung, so gilt allein die Aufnahme von Röntgenschattenbildern als maßgebend. Selbst diese sind jedoch in vielen Fällen nicht eindeutig***. Es erschien daher wichtig, auf dem Gebiete der Perlenuntersuchung weiterzuarbeiten.

Als vor etwa zwei Jahren große Propaganda für die Verwendung der Quarzlampe zur Untersuchung von Perlen und Edelsteinen einsetzte,

---

* R. Nacken und G. Jaeger, D. Goldschmiede-Ztg. 1926, Nr. 14; K. Ippisch, H. Michel und G. Riedl, ebenda 1927, Nr. 41.

** A. Dauvillier, Bull. Soc. Franç. de phys. Nr. 207; W. F. Eppler, W. M. Lehmann, H. Rose, D. Goldschmiede-Ztg. 1925, Nr. 16.

*** H. Michel, D. Goldschmiede-Ztg. 1928, Nr. 9.

**** Derselbe, ebenda 1926, Nr. 16.

der Erfolg jedoch versagt blieb, lag der Gedanke nahe, ultraviolettes Licht zum Durchleuchten von Perlen zu verwenden.

Die ersten Versuche in dieser Hinsicht kamen vor etwa $1^1/_2$ Jahren im Forschungsinstitut für Edelmetalle zur Durchführung. Die zu untersuchenden Perlen wurden mit einem Plastilinaring auf die Schichtseite einer photographischen Platte aufgeklebt und dem filtrierten Licht einer Analysen-Quarzlampe ausgesetzt. Das Ergebnis dieses Versuches mit einer echten und einer gezüchteten Perle zeigt Fig. 1. Die Schattenbilder der echten Perle und der Kulturperle lassen deutliche Unterschiede erkennen. Aus der Aufnahme läßt sich ersehen, daß die Zuchtperle für ultraviolettes Licht weit durchlässiger ist als die echte.

Dieser Versuch ließ es lohnend erscheinen, die verschiedene Durchlässigkeit für ultraviolettes Licht bei gezüchteten und echten Perlen einer eingehenden Prüfung zu unterziehen. Erst durch Unterstützung der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft wurde es möglich, diese Arbeiten wieder aufzunehmen.

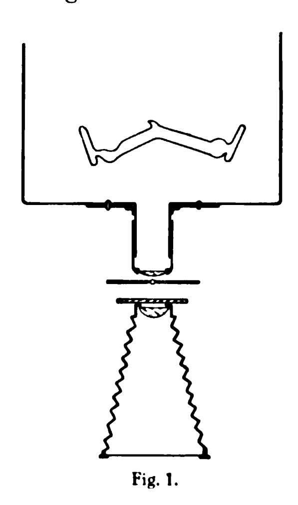


Fig. 1.

Der Versuch, mit dem Lichte einer Bogenlampe Perlen zu durchleuchten, verlief ergebnislos. Auf der photographischen Platte zeigten sowohl echte als auch gezüchtete Perlen das gleiche, nur durch die äußere Form der Perle bedingte Schattenbild. Daher wurde wieder dazu übergegangen, das Licht einer Analysen-Quarzlampe zu verwenden. Durch doppelte Reflexion an zwei Silberspiegeln erreichten wir, daß das aus der Quarzlampe senkrecht nach unten austretende Licht in wagerechter Richtung fiel. Durch eine Quarzlinse wurden die Strahlen konvergent gemacht und gingen dann durch eine zweite Quarzlinse in die photographische Kamera. Auf dem Wege von der ersten Quarzlinse zur zweiten mußten die Strahlen durch die Perle und zur Absorption des sichtbaren Lichtes durch ein Filter dringen. Aber auch bei dieser Versuchsanordnung gelang es nicht, irgendwelche Erfolge zu erzielen. Selbst nach vierstündigem Belichten zeigte die photographische Platte noch keine Schwärzung. Der Grund hierfür lag sicherlich in dem Verlust eines großen Teiles der ultravioletten Strahlen bei der doppelten Reflexion. Da außerdem noch die Strahlen von der Quarzlampe bis zur photographischen Platte einen Weg von 2 bis $2^1/_2$ m zurücklegen mußten, ist sehr wahrscheinlich, daß ein

weiterer großer Teil des kurzwelligen ultravioletten Lichtes durch Absorption in Luft vernichtet wurde. Es kam also darauf an, einen Apparat zu bauen, bei welchem die Entfernung zwischen Lichtquelle und photographischer Platte möglichst klein war.

Diese vorteilhafte Anordnung gelang in der in Fig. 1 wiedergegebenen Apparatur. Die Lichtstrahlen vom Brenner der Quarzlampe gehen zunächst durch einen an das Gehäuse genieteten zylindrischen Ansatz, treten dann durch eine konvergierende Quarzlinse, die zur Einstellung der Beleuchtung verschiebbar angeordnet ist, und treffen auf die Perle. Zur Abblendung sämtlicher seitlicher Strahlen ist diese derartig eingefaßt, daß nur Licht, das durch die Perle gedrungen ist, auf die photographische Platte einwirken kann. Direkt auf der Kamera liegt das zur Absorption sämtlicher durchgegangenen Strahlen sichtbaren Lichtes dienende Filter. Die Entfernung vom Brenner bis zur photographischen Platte beträgt bei dieser Versuchsanordnung nur noch 30 bis 32 cm. Durch Verwendung von Quarzlinsen mit kurzer Brennweite und großer Öffnung wurde hohe Lichtstärke erreicht.

In den Abbildungen sind die mit dieser Apparatur aufgenommenen Photographien von 7 echten und gezüchteten Perlen wiedergegeben. Die meisten Perlen wurden in verschiedener Stellung aufgenommen. Die Bilder sind dann neben der betreffenden Nummer mit a, b, c usw. bezeichnet. Bei der Betrachtung der Aufnahmen zeigt sich auf den ersten Blick der große Unterschied zwischen echten und gezüchteten Perlen in der Durchlässigkeit für ultraviolettes Licht. Schon bei Besprechung des bei den Vorversuchen gewonnenen Bildes wiesen wir darauf hin, daß Zuchtperlen dem Durchdringen ultravioletter Strahlen weit weniger Widerstand entgegensetzen als echte, was wir von neuem bestätigt fanden. Bei den Zuchtperlen dringen in den meisten Fällen die ultravioletten Strahlen fast gleichmäßig durch alle Teile der Perle hindurch. Dies kommt in den in Fig. 3 und 5 wiedergegebenen Abbildungen zum Ausdruck. Nur wenig Zuchtperlen zeigten im Schattenbild einen Unterschied in der Durchlässigkeit für ultraviolette Strahlen zwischen Kern und Schale. Fig. 4 läßt jedoch einen weniger durchlässigen Kern erkennen. Bei der Aufnahme der Zuchtperlen von verschiedenen Seiten traten im allgemeinen in den erhaltenen Bildern keine größeren Unterschiede auf, wie z. B. Fig. 5a und b zeigen.

Das Verhalten der echten Perlen den durchdringenden ultravioletten Strahlen gegenüber ist jedoch ganz anders. Die in den Abbildungen wiedergegebenen Aufnahmen von vier echten Perlen zeigen die weit größere Vielgestaltigkeit der bei der Durchstrahlung echter Perlen er-



Fig. 2. Links: Zucht. Rechts: Echt.

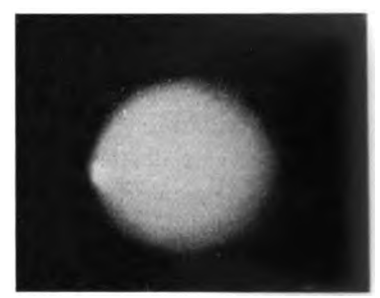


Fig. 3. Zucht. Belichtungszeit: 15 sec.

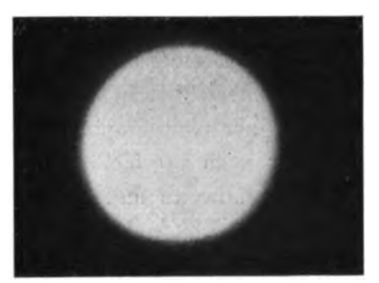


Fig. 5b. Zucht. Belichtungszeit: 15 sec.

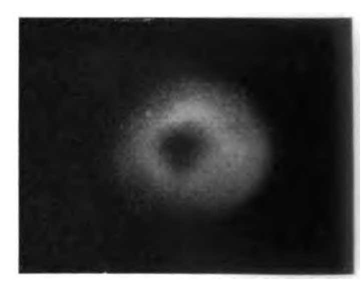


Fig. 6a. Echt. Belichtungszeit: 15 sec.



Fig. 6d. Echt. Belichtungszeit: 60 sec.

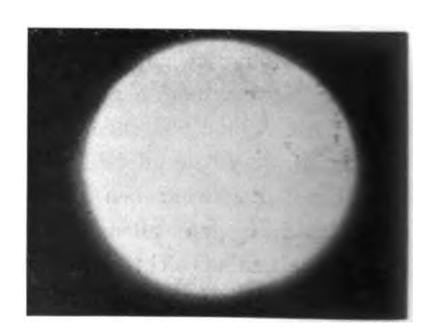


Fig. 7a. Echt. Belichtungszeit: 60 sec.



Fig. 7d. Echt. Belichtungszeit: 15 sec.



Fig. 7c. Echt. Belichtungszeit: 15 sec.

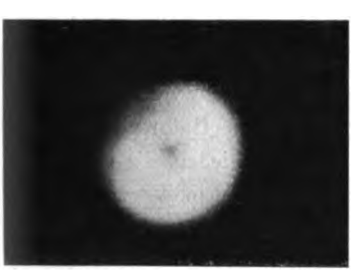


Fig. 4. Zucht. Belichtungszeit: 15 sec.

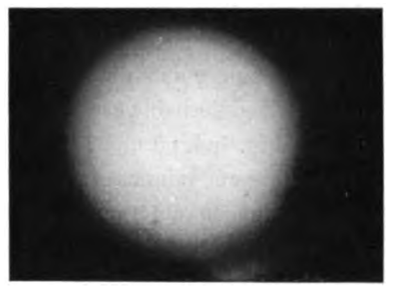


Fig. 5a. Zucht. Belichtungszeit: 15 sec.



Fig. 6b. Echt. Belichtungszeit: 15 sec

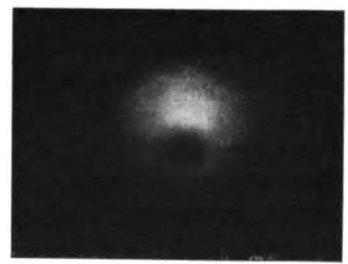


Fig. 6c. Echt. Belichtungszeit: 15 sec.

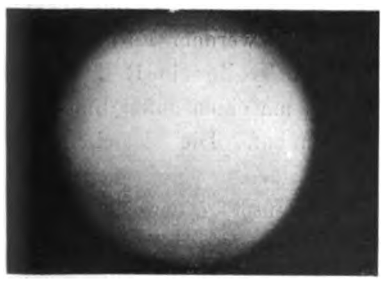


Fig. 7b. Echt. Belichtungszeit: 60 sec.

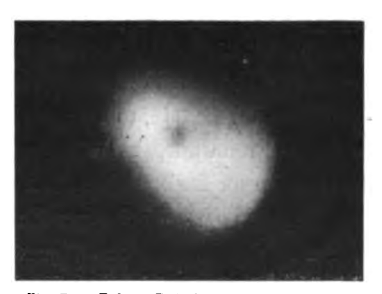


Fig. 7c. Echt. Belichtungszeit: 15 sec



Fig. 8. Echt. Belichtungszeit: 120 sec.



Fig. 9. Echt. Belichtungszeit: 30 sec.

haltenen Bilder. Vielen gemeinsam ist jedoch das Auftreten eines fast undurchlässigen mehr oder weniger großen Kernes. Auffällig ist ferner die Erscheinung, daß die Durchlässigkeit für ultraviolettes Licht bei ein und derselben Perle in verschiedenen Richtungen häufig sehr verschieden ist, wie z. B. Fig. 6a bis d und Fig. 7c bis e zeigen. Alle diese Unterschiede sind jedoch stets nur minimal im Vergleich zu den Unterschieden, die zwischen den Abbildungen echter und gezüchteter Perlen bestehen. Eine Verwechslung von echten und Kulturperlen ist daher in jedem Falle ausgeschlossen.

Unter den untersuchten Perlen befanden sich zwei angeblich echte, die bei der Durchstrahlung das typische Bild von Zuchtperlen ergaben. Das Ergebnis wurde durch Prüfung im Nackenschen Apparat bestätigt.

Zusammenfassend ist festzustellen, daß ultraviolette Strahlen bei geeigneter Versuchsanordnung als eindeutiges Kriterium bei der Bestimmung von Perlen dienen können. Man muß sich jedoch vor zu langer Belichtung bei Aufnahme der Perlen hüten, da sonst die echten Perlen das gleiche Bild ergeben wie gezüchtete, was z. B. aus Fig. 7a und b hervorgeht. Kürzere Belichtungszeit läßt nach Fig. 7c bis e, das charakteristische Bild für echte Perlen erkennen. Es ist also wichtig, bei jeder veränderten Versuchsanordnung durch Vergleichsaufnahmen die richtige Belichtungszeit zu bestimmen, um in jedem Falle vor Trugschlüssen sicher zu sein.

Das verschiedene Verhalten echter und gezüchteter Perlen kann aus der verschiedenen Größe der Aragonitlamellen erklärt werden. Es ist wahrscheinlich, daß auch die Menge des vorhandenen Conchyolins eine Rolle spielt.

Bei der Entstehung echter Perlen baut sich um einen anfänglich sehr kleinen Fremdkörper Hülle um Hülle langsam auf. Die Blättchen aus kohlensaurem Kalk haben Zeit sich groß auszubilden.

Anders ist es bei einer Zuchtperle. Beim Einsetzen der Perlmutterkugel in den Mantel des Tieres findet durch die Größe des Fremdkörpers eine krankhafte Reizung der Drüsen statt. Durch den daraus sich ergebenden beschleunigten Aufbau der Perlmutterschichten haben die Aragonitlamellen keine Zeit erheblich zu wachsen. Das Haufwerk von kleinen Aragonitschüppchen und Conchyolin vermögen die ultravioletten Strahlen zu durchdringen, während sie von den wohlausgebildeten Aragonitlamellen der Perlmuttersubstanz echter Perlen größtenteils reflektiert werden.

Weitere Arbeiten auf diesem Gebiete sind im Gange.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft haben wir für die Unterstützung der Untersuchungen zu danken.

Schwäb.-Gmünd, Forsch.-Inst. für Edelmetalle, 9. März 1928.

# Über eine Methode zur direkten experimentellen Bestimmung des magnetischen Momentes eines einzelnen Elektrons.

Von **Th. Sexl** in Wien.

(Eingegangen am 5. April 1928.)

Zur Deutung der Erscheinungen des anomalen Zeemaneffektes usw. stellten Uhlenbeck und Goudsmit bekanntlich die Hypothese auf, daß das Elektron ein magnetisches Moment von einem Bohrschen Magneton $\mathfrak{m} = \frac{e h}{4 \pi m_0 c}$ besitze. Diese Hypothese hat bisher noch keine direkte experimentelle Verifizierung erfahren und es konnte auch das magnetische Moment eines einzelnen Elektrons bisher nicht der Messung zugänglich gemacht werden. Im folgenden soll nun eine Methode zur Überprüfung der Uhlenbeck-Goudsmitschen Hypothese vorgeschlagen werden.

Wir gehen von der bekannten Methode des Schwebekondensators aus. Bereits Ehrenhaft und Wasser ist es gelungen, die beiden Platten des Kondensators als Pole eines starken Elektromagnets in der Weise auszubauen, daß in demselben ein um die vertikale zentrale Achse des Kondensators rotationssymmetrisches inhomogenes Magnetfeld wirksam gemacht werden kann. Die Orientierung des magnetischen Feldes wählen wir entgegengesetzt der Schwerkraft. Wir bringen nun in den Kondensator ein unmagnetisierbares Teilchen der Größenordnung $10^{-5}$ cm und beobachten es mit Hilfe der Dunkelfeldbeleuchtung. Indem das Gas im Kondensator ionisiert wird, gelingt es auf der Partikel gerade ein einzelnes Elektron herauszufangen. Schalten wir nun das magnetische Feld ein, so müßte die Partikel infolge des magnetischen Momentes des auf ihr sitzenden Elektrons eine ponderomotorische Kraft $\mathfrak{m}$ grad $\mathfrak{H}$ erfahren. Da die Bewegung im widerstehenden Mittel erfolgt, erhält die Partikel eine Geschwindigkeit ($m$ = Masse des Teilchens, $B$ = Beweglichkeit des Teilchens)

$$\frac{v}{B} = m g \pm \mathfrak{m} \text{ grad } \mathfrak{H}, \tag{1}$$

wobei das $\pm$ Zeichen je nach der Orientierung des magnetischen Momentes des Elektrons im Magnetfelde auftritt und grad $\mathfrak{H}$ und $v$ den Gradienten der magnetischen Kraft bzw. die Geschwindigkeit des Teilchens in einem praktisch sehr kleinen Bereich bedeuten, in welchem die letztere noch als gleichförmig angesehen werden kann. Da $mg$ von der Größenordnung

$a^3 g \backsim 10^{-12}$ ist und das magnetische Moment des Elektrons $9 \cdot 10^{-21}$ betragen soll, müssen wir grad $\mathfrak{H} \backsim 10^8$ wählen, damit beide Ausdrücke von derselben Größenordnung werden. (1) gilt unter der Voraussetzung, daß der Träger des Elektrons selbst unmagnetisierbar ist. Denn sonst würde das Teilchen von der Suszeptibilität $k$ und dem Volumen $V$ selbst eine ponderomotorische Kraft $k V \mathfrak{H}$ grad $\mathfrak{H} \backsim 10^{-13} \mathfrak{H}$ erfahren, wobei $\mathfrak{H}$ bei der üblichen Konstruktion von der Größenordnung $10^3$ ist, so daß die ponderomotorische Kraft auf das Teilchen selbst um zwei Zehnerpotenzen größer wäre und damit die Beobachtung des magnetischen Moments des Elektrons illusorisch gemacht würde. Solche unmagnetisierbare Substanzen hat man bekanntlich in wässerigen Lösungen eines paramagnetischen Salzes in dem diamagnetischen Wasser. Die einzige experimentelle Schwierigkeit der vorgeschlagenen Methode kann nur in einer eventuellen Verdampfung der Teilchen liegen, die jedoch bei Atmosphärendruck sehr gering ist und durch einen experimentellen Kunstgriff zu überwinden sein dürfte. Ist einmal festgestellt, daß das Elektron tatsächlich ein magnetisches Moment besitzt, so gelingt seine Messung in folgender Weise. Zunächst wird das Feld mit einer Eichsubstanz ausgemessen, so daß grad $\mathfrak{H}$ bekannt ist. Ferner ergibt die Beobachtung im homogenen elektrischen Felde aus dem Werte der elektrischen Ladung des Elektrons mit sehr großer Genauigkeit den Radius $a$ und damit die Größen $B$ und $mg$, so daß alle Größen in (1) bis auf $\mathfrak{m}$ bekannt sind und daher $\mathfrak{m}$ durch (1) bestimmt ist.

# Über das Pseudospektrum der Energiematrix.

Von **Aurel Wintner** in Leipzig.

(Eingegangen am 6. April 1928.)

Bemerkung zu einem Aufsatz * des Verfassers.

Da eine Stelle meiner zitierten Arbeit unlängst zu gewissen Mißverständnissen Anlaß gegeben hat, so möchte ich hier dazu, um weiteren Irrtümern vorzubeugen, die folgende, an sich banale, jedoch anscheinend nicht überflüssige Bemerkung nachholen.

Das, was ich l. c. für Spektrum bzw. Streckenspektrum ausdrücklich erkläre und folgerichtig als solches bezeichne, ist mit dem Spektrum bzw. Streckenspektrum der Theorie der Orthogonalinvarianten und Eigenlösungen der fertigen unendlichen Matrix im allgemeinen (vgl. weiter unten) nicht zu verwechseln, indem das Spektrum bzw. Streckenspektrum ** l. c. außer den grenzorthogonalinvarianten Bestandteilen möglicherweise auch das „Pseudospektrum" enthält. Letzteres besteht aus den Energieniveaus, die zwar zu (event. unendlich vielen) Abschnitten der unendlichen Matrix, nicht aber zur unendlichen Matrix selbst als Orthogonalinvarianten gehören. Diese nur abschnittsinvarianten Bestandteile fallen nämlich beim Grenzübergang heraus, indem sie der relativen Häufigkeit Null entsprechen oder sich an stationäre spektrale Umgebungen anpassen. Des näheren ist das Pseudospektrum dadurch charakterisiert, daß darin jeder Punkt einen Eigenwert mindestens einer Abschnittsmatrix oder einen Häufungspunkt von Abschnittseigenwerten darstellt, trotzdem in der Umgebung des Punktes die Spektralmatrix der unendlichen Matrix konstant ausfällt. Diese selbstverständliche Zerlegung des Spektrums bzw. des Streckenspektrums in grenzinvariante und nur abschnittsinvariante Bestandteile glaubte ich l. c. aus methodischen Gründen der Bequemlichkeit halber — und zumal, da es sich dabei um andere Dinge handelte — unterdrücken zu dürfen. Es war gewiß ein Fehler von mir, daß ich die Verschiedenheit der dort — zwar konsequent durchgeführten — Terminologie von der grenzinvarianten Terminologie nicht ausdrücklich betont habe.

Es versteht sich von selbst, daß die Betrachtungen l. c. wörtlich, ja erst recht gelten, wenn die eingeschränkte, nämlich die grenzinvariante

* Sitzungsber. d. Sächs. Akad. d. Wissensch. zu Leipzig 1927, S. 145—157.

** L. c. wäre die Benennung „Stetigkeitsspektrum" anstatt „Streckenspektrum" vielleicht passender gewesen.

Terminologie zugrunde gelegt wird. In der Tat kann die obige Zweispaltung des dortigen Spektrums auch nachträglich geschehen.

Das vom Pseudospektrum entlastete, grenzinvariante Spektrum stimmt überein mit dem Spektrum der Hellingerschen Terminologie, welche, abweichend von der grenzinvarianten Festsetzung, die orthogonalen Substitutionen der von vornherein unendlichen Matrix betrachtet. — Das Punktspektrum (also auch das Häufungsspektrum) ist nach allen drei Terminologien dasselbe. Ebenso auch das Streckenspektrum und das Spektrum, sofern kein Punktspektrum vorhanden ist, wie in meinen beiden, in dieser Zeitschrift kürzlich erschienenen Aufsätzen, und wenn dabei auch das Pseudospektrum leer ist. Gibt es aber ein Punktspektrum, so kann freilich das Hellingersche Streckenspektrum, wie auch aus dem letzten Abschnitt meiner Berichten-Note hervorgeht, aus dem grenzinvarianten Streckenspektrum hinausragen und sogar z. B. mit der abgeschlossenen Hülle des Punktspektrums identisch sein. Die Hellingersche Terminologie ist also — wie wohl bekannt — durchaus nicht elementaren Charakters; sie zeigt auch die richtige Normierung an, setzt daher die Lösung des Hauptachsenproblems (d. h. den letzten Abschnitt l. c.) voraus. — Gibt es ein Punktspektrum, so kann ferner das Hellingersche Spektrum vom abschnittsinvarianten Spektrum wohl verschieden sein (denn dann kann es auch ein Pseudospektrum geben). Ich glaubte l. c. auf diese wohlbekannten Dinge nicht eingehen zu müssen.

(Aus dem Forschungslaboratorium „Tungsram“ der Vereinigten Glühlampen- und Elektrizitäts-Aktiengesellschaft, Ujpest bei Budapest.)

# Über eine einfache und sichere Methode zur Auffindung von Undichtigkeiten in gläsernen Vakuumapparaturen.

Von **P. Selényi** in Budapest.

(Eingegangen am 13. April 1928.)

**Erregt man den Luftraum der Vakuumanordnung mittels Teslaströmen zum Leuchten und läßt man von außen, durch die Undichtigkeiten ein anderes Gas, dessen Leuchtfarbe von der der Luft stark abweicht — z. B. Kohlensäure — hineinströmen, so werden die undichten Stellen aus dem Farbenunterschied direkt erkennbar.**

Ein jeder, der mit gläsernen Vakuumapparaturen zu tun hat, kennt die Schwierigkeiten und Unannehmlichkeiten, die durch unsichtbare Undichtigkeiten und Sprünge verursacht werden, deren Auffindung bei komplizierteren Anordnungen nicht selten einen Zeitaufwand von vielen Stunden, ja sogar mehreren Tagen beansprucht. Es dürfte daher die Mitteilung einer leicht auszuführenden Methode, die ich vor vielen Jahren für die Zwecke der Glühlampenfabrikation hierzu ausgearbeitet habe und die längere Zeit mit dem besten Erfolg verwendet wurde, von einigem Interesse sein.

Der Grundgedanke dieses Verfahrens ist folgender: Erregt man den ganzen Luftraum der Vakuumanordnung mittels Teslaströmen zum Leuchten und läßt man durch die Undichtigkeiten ein anderes Gas, dessen Leuchtfarbe von der der Luft stark abweicht, hineinströmen, so werden die undichten Stellen aus dem Farbenunterschied direkt erkennbar. Als zweites Gas wurde Kohlensäure gewählt, dessen bläulichweißes Leuchten von dem roten Lichte der verdünnten Luft stark verschieden ist, und das Verfahren wurde seinerzeit, als die Lampen noch auf „Gabeln“ gepumpt wurden, der Bequemlichkeit halber umgekehrt ausgeführt: Die verdächtigten „Gabeln“ — verzweigte Glasröhre mit 5 bis 20 Stück aufgeschmolzenen Lampen — wurden mit Kohlensäure von niedrigem Druck gefüllt, so daß beim Erregen mittels Teslaströmen der ganze innere Gasraum mit bläulichweißem Licht erfüllt war, mit Ausnahme der undichten Stellen, von wo ein stark rötlicher, mit der Entfernung allmählich verblassender Lichtstrom — der Spur des eindringenden Luftstromes — sich verbreitete. — Die Methode war in dieser Form eine äußerst empfindliche; mit einiger Übung gelang es, selbst die feinsten Sprünge auf-

zusuchen, insbesondere bei der Verwendung eines von den Arbeiterinnen erfundenen Kunstgriffes, den zu prüfenden Teil der Apparatur durch Berührung mit der Hand zum stärkeren Leuchten zu bringen.

Auch im Laboratoriumsgebrauch hat sich die Methode sehr gut bewährt, insbesondere in der folgenden, von Herrn Dr. L. Márton stammenden Ausführungsform.

Anstatt die Apparatur mit Kohlensäure zu füllen — was manchmal unbequem ist —, ließ Herr Márton sie bei entsprechend kleinem Drucke lufterfüllt bleiben und ließ aus einem Gummischlauch die verdächtigen Stellen von außen mit Kohlensäure umspülen: verblaßte dadurch die rote Leuchtfarbe an dieser Stelle, indem sie mehr oder weniger in weiße überging, so war dort eine undichte Stelle. — Da man die verdächtigen Stellen immer kennt, so kann man auf diese Weise die Undichtigkeiten meistens in kürzester Zeit, ohne in die Apparatur eingreifen zu müssen, auffinden. Es hat sich weiter als sehr nützlich erwiesen, mit einem eigens hierzu konstruierten kleinen, tragbaren, unmittelbar aus dem Wechselstromnetz gespeisten Teslaapparat, wo die Primär- und Sekundärspule in einem Isolierrohr vereinigt und als Ganzes der Vakuumapparatur genähert werden kann, die einzelnen Teile derselben zum Leuchten bringen zu können*.

Ujpest bei Budapest, den 3. März 1928.

* Die Fabrikation dieses Teslapparates hat die hiesige Firma Erdély & Szabó, Fabrik für Laboratoriumseinrichtnngen, übernommen.

# Zur Frage über Nullpunktszustände.

Von **Witold Jazyna** in Leningrad.

(Eingegangen am 24. März 1928.)

Entgegnung auf die Kritik von Herrn J. E. Verschaffelt über meine Arbeit: „Über eine Folgerung aus der Irrealität des absoluten Nullpunktes“.

In meiner Arbeit „Über eine Folgerung aus der Irrealität des absoluten Nullpunktes“ * ist abgedruckt: „$Q_T$ ist eine Funktion weder von der Temperatur noch vom Volumen“ (S. 211, Zeile 15 v. u.), anstatt „$Q_T$ ist eine Funktion von der Temperatur und noch vom Volumen“, was sich übrigens aus der dort hinzugefügten Gleichung

$$Q_T = F(T, v)$$

und dem allgemeinen Sinn der Betrachtungen entnehmen läßt. Auf den Fehler hat mich Herr J. E. Verschaffelt ** aufmerksam gemacht. Die anderen Einwände des Herrn Verschaffelt *** weisen nur die Wichtigkeit der Gegenstände des „permanenten“ und „quasipermanenten“ Gleichgewichtes nach.

Die Begriffsbestimmung dieser zwei grundsätzlich verschiedenen Zustände habe ich auch in dieser Zeitschrift kurz ausgesprochen ****. In der alten Theorie sind diese beiden Gegenstände in dem Begriff: „der absolute Nullpunkt“ vereinigt, wenn auch solche Vereinigung manche Mißverständnisse hervorruft.

Das permanente Gleichgewicht bedeutet eine maximale Grenzverdünnung der Materie, das quasipermanente dagegen die maximale Verdichtung, welche wir uns z. B. mit Hilfe der Molekularhypothese in solcher Weise vorstellen können, daß zwischen materiellen Teilchen, sei es Molekülen, Atomen usw., keine Bewegungsräume existieren †.

Dieser physikalisch nicht realisierbare Zustand, wobei auch keine reellen Prozesse denkbar sind, ist nämlich ein absoluter Nullpunkt im strengen Sinne.

Die absolute Temperatur bei dem permanenten Gleichgewicht, in welchem sich z. B. ein ideales nichtentartetes Gas befinden kann, ist nicht

* ZS. f. Phys. **41**, 211, 1927.
** Ebenda **43**, 152, 1927.
*** l. c.
**** ZS. f. Phys. **30**, 372, 1924; vgl. auch Phys. ZS. **28**, 908, 1927.
† Dieses Bild stellt aber keine strenge Begriffsbestimmung des quasipermanenten Gleichgewichtes dar.

gleich Null, und strenggenommen muß man dies nicht mit Hilfe der Gleichung

$$T = 0,$$

sondern durch die Bedingung

$$T \backsim 0$$

charakterisieren.

Dieser Zustand ist ein Grenzzustand der stark verdünnten Gase bei hinreichender Abkühlung, und in unmittelbarer Nähe dieses Zustandes ist die Möglichkeit der physikalischen Prozesse nicht ausgeschlossen.

Die ausführlichere Betrachtung dieses Problems fordert, daß man näher auf die Frage nach dem Unterschied zwischen Formen der thermodynamischen Hauptsätze eingeht, was schon von verschiedenen Autoren behandelt wurde*.

Leningrad, Technologisches Institut, 18. März 1928.

* Siehe z. B. ZS. f. Phys. **33**, 933, 1925; Phys. ZS. **26**, 622, 1925; **28**, 908, 1927.

# Über den Berechnungsquotienten der de Brogliewellen des Elektrons.

Eine Bemerkung zu der gleichnamigen Abhandlung von Otto Klemperer*.

Von **A. Joffé** in Leningrad.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 30. März 1928.)

**Die von Otto Klemperer diskutierten Versuche von Werner Schmidt scheinen eine einfache Erklärung zuzulassen, die aber zu einer Prüfung der Wellenvorstellung ungeeignet ist. Derselbe Brechungsexponent, den die Wellentheorie liefert, folgt auch aus der üblichen Elektrostatik.**

Eine wellentheoretische Behandlung der Versuche von W. Schmidt über die Reflexion der Elektronen am Glas, führte Herrn Klemperer zu dem Schluß, daß das Potential der Elektronen im Glas um rund 1500 Volt größer ist als im Vakuum. Genauer gesagt, es muß in einer Oberflächenschicht des Glases von der Dicke, die die Eindringungstiefe der Elektronen nicht übersteigt, ein Potentialsprung von etwa 1500 Volt herrschen, und zwar praktisch unabhängig von der Geschwindigkeit der Primärelektronen.

Die Existenz eines solchen Potentialsprunges, verursacht durch die räumliche Ladung der eingedrungenen Elektronen, ist tatsächlich recht plausibel: Daß eine Beschießung des Glases mit Elektronen von 2000 bis 6000 Volt eine negative Ladung in der dünnen Oberflächenschicht entstehen läßt, bedarf wohl keiner weiteren Begründung. Eine entsprechende positive Ladung wird sich wohl auf der Oberfläche des Glases ausbilden. Das Gesamte stellt eine Doppelschicht dar mit der positiven Seite nach außen und mit der negativen räumlichen Belegung nach innen.

Solche Doppelschichten haben tatsächlich eine Grenzspannung, die von der Dicke und von der Ergiebigkeit des Elektronenstromes praktisch unabhängig ist. Ein „Ionisationsdurchschlag“ ** verhindert das Anwachsen der Potentialdifferenz über diese Grenzspannung, die wir für Glas gleich etwa 1500 Volt (für manche Sorten bis 2000 Volt) gefunden haben. Somit wäre ein inneres Potential $P = 1500$ Volt sehr wohl möglich.

Trotzdem hat die Erscheinung der Brechung und totalen Reflexion der Elektronen mit der Wellenmechanik nichts zu tun. Hat man in der

* Otto Klemperer, ZS. f. Phys. **47**, 417, 1928.
** Vgl. Phys. ZS. **28**, 911, 1927.

Grenzschicht einen Potentialsprung $P$, so vermindert sich beim Durchlaufen dieser Schicht die Geschwindigkeit der Elektronen im Verhältnis $\sqrt{\frac{V-P}{V}}$; in demselben Verhältnis wächst die Wellenlänge der de Broglie-Welle. Nun kann man aber den Vorgang mit demselben Erfolge auch rein elektrostatisch betrachten. Beim Durchqueren der Doppelschicht wird die normale Komponente der Geschwindigkeit von $v_n$ auf $v_n'$ vermindert, während die tangentielle Komponente $v_t$ unverändert bleibt. Man sieht ohne weiteres, daß der Brechungsexponent

$$n = \frac{v'}{v} = \sqrt{\frac{V-P}{V}}$$

genau dieselbe Gestalt hat. Da die Geschwindigkeit der Phasenwelle im umgekehrten Verhältnis zur Geschwindigkeit der Elektronen steht, vermeidet man auch den Widerspruch, der für die Newtonsche Theorie der Lichtbrechung verhängnisvoll gewesen ist. Hier führt die Wellenvorstellung zu derselben Ablenkung wie die elektrostatische Ablenkung der Elektronen im elektrischen Felde. Folglich könnte auch ein Kondensator im Vakuum dasselbe leisten.

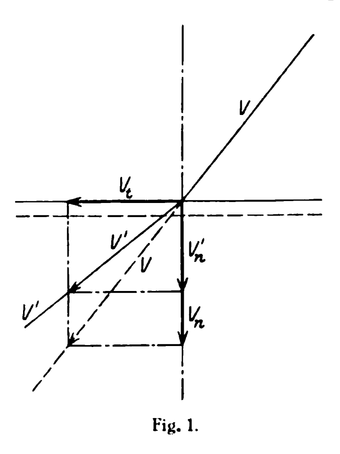


Fig. 1.

Wenn somit die Brechung der Elektronen keine Stütze der Wellenvorstellung bilden kann, so könnte sie sehr wohl benutzt werden zur Erforschung der Potentialverteilung an Grenzschichten und in dünnen isolierenden Schichten. Wir sind gegenwärtig mit der Ausarbeitung solcher Methoden beschäftigt, ebenso wie mit der Frage der anomalen Dispersion.

Leningrad, Physikalisch-Technisches Laboratorium, März 1928.

# Eine Bemerkung zu Herrn A. Sommerfelds Arbeit: „Zur Elektronentheorie der Metalle auf Grund der Fermischen Statistik“*.

Von **Erich Kretschmann** in Königsberg i. Pr.

(Eingegangen am 31. März 1928.)

Die Gültigkeit der in obengenannter Arbeit aufgestellten Formeln für die elektrische und Wärmeleitfähigkeit ist unabhängig von der Voraussetzung, daß die mittlere freie Weglänge der Elektronen in erster Näherung temperaturunabhängig sei.

In der oben genannten Arbeit (S. 23 unten) bezeichnet es Herr Sommerfeld als den „schwierigsten Punkt der ganzen Theorie“, daß man die mittlere freie Weglänge der Elektronen „in erster Näherung als temperaturunabhängig“ ansehen müsse.

Diese Voraussetzung ist in der Tat bei der Bestimmung sowohl der elektrischen ($\sigma$) wie der Wärmeleitfähigkeit ($\varkappa$) benutzt und hat zur Folge, daß annähernd jene temperaturunabhängig [Gleichung (48 c), S. 23, a. a. O.] und diese zu $T$ proportional erscheint**, was beides mit den Tatsachen ganz unverträglich ist.

Ich möchte in der vorliegenden „Bemerkung“ zeigen, daß die genannte Voraussetzung zur Ableitung der Sommerfeldschen Formeln für $\sigma$ und $\varkappa$ nicht notwendig ist. Zu diesem Schlusse kann man zunächst ohne Rechnung auf folgende Weise kommen:

Die Ableitung Herrn Sommerfelds, ebenso wie die bekannte Theorie von H. A. Lorentz*** setzt voraus, daß die Elektronen an den Atomen wie an vollkommen elastischen ruhenden Kugeln abprallen; über die Größe dieser Kugeln bzw. der Wirkungssphären der Atome, die bei Sommerfeld noch von der Geschwindigkeit der Elektronen irgendwie abhängen darf, ist nichts vorausgesetzt. Die Formeln für $\sigma$ und $\varkappa$ gelten, wenn überhaupt, so für Metalle beliebiger Atomgröße oder beliebiger freier Weglänge der Elektronen.

Angenommen nun, daß eine Temperaturerhöhung bei den Metallatomen nichts anderes bewirkt als eine Vergrößerung ihrer Wirkungs-

---

* ZS. f. Phys. **47**, 1—32, 1928.

** A. a. O., Gleichung (48 c), S. 23 und Gleichung (49 c), S. 26. Änderung von $n$ mit $T$ ergibt einen der Befreiungsarbeit der Elektronen aus den Atomen entsprechenden Beitrag zur spezifischen Wärme.

*** Versl. Amsterd. **18**, 503, 1905.

sphären, so kommt diese Veränderung einfach auf den Übergang zu einem anderen Metall mit der erhöhten Temperatur heraus, und zum mindesten muß die Gleichung für die elektrische Leitfähigkeit in einem gleichmäßig erwärmten Körper trotz der Verkleinerung der Weglänge durch die Temperaturerhöhung ebensogut gelten wie vorher.

Dagegen könnte die örtliche Verschiedenheit der mittleren Weglänge, die bei einem Temperaturgefälle auftritt, insbesondere auf die Wärmeleitung einen Einfluß ausüben, und es muß gezeigt werden, daß dieser tatsächlich belanglos ist.

Der Wärmestrom der Elektronen durch den Querschnitt $x = 0$ beim Temperaturgradienten $\frac{dT}{dx} > 0$ kommt dadurch zustande, daß die von $x > 0$ herkommenden Elektronen eine etwas größere Durchschnittsenergie haben, als die von $x < 0$ kommenden, deren Anzahl in der Sekunde bei fehlendem elektrischen Strome dieselbe ist. Die den beiden mittleren Energiewerten entsprechenden Temperaturen unterscheiden sich von der Temperatur am Orte $x = 0$ um

$$l_+ \cdot \frac{dT}{dx} \quad \text{bzw.} \quad -l_- \cdot \frac{dT}{dx},$$

wo $l_+$ bzw. $l_-$ den mittleren Abstand von $x = 0$ bedeutet, in dem der letzte Zusammenstoß vor dem Durchgang durch $x = 0$ stattgefunden hat. Der Differenz

$$(l_+ + l_-)\frac{dT}{dx}$$

ist der Wärmestrom proportional. Hängt die mittlere Weglänge $l$ von $T$ ab, so sind $l_+$ und $l_-$ verschieden; denn die von $x > 0$ herkommenden Elektronen legen ihren Weg bis $x = 0$ in einem Gebiet etwas höherer Temperatur zurück, als die von $x < 0$ kommenden. Die so entstehenden Abweichungen von $l_+$ und $l_-$ von ihrem gemeinsamen Grenzwert $l_0 (< l)$ für $\frac{dT}{dx} = 0$ sind aber nur von der Größenordnung der Änderung, die $l(T)$ auf einer Strecke $\Delta x = l$ erfährt, also im allgemeinen sehr klein gegen $l$ selbst und überdies heben sie sich in der Summe $(l_+ + l_-)$, auf die es allein ankommt, in erster Ordnung auf.

Die rechnerische Bestätigung der vorstehenden Folgerungen werde jetzt in engem Anschluß an die Arbeit Sommerfelds und mit den dort gebrauchten Bezeichnungen durchgeführt, wobei nur der Deutlichkeit

halber den partiellen Differentialquotienten, wie in der Wärmelehre üblich, die jeweils festzuhaltende Veränderliche angehängt werde.

Ich gehe aus von den Gleichungen:

$$f = f_0 + \xi \cdot \chi, \tag{43}$$

$$\chi = -\frac{l}{v}\left\{\frac{eF}{m}\cdot\frac{1}{v}\left(\frac{\partial f_0}{\partial v}\right)_x + \left(\frac{\partial f_0}{\partial x}\right)_v\right\} \tag{45}$$

und

$$\left.\begin{aligned} J &= e\int \xi^2 \cdot \chi \cdot d\omega = \frac{e}{3}\int v^2 \cdot \chi \cdot d\Omega, \\ W &= \frac{m}{2}\int \xi^2 \cdot v^2 \cdot \chi\, d\omega = \frac{m}{6}\int v^4 \chi\, d\Omega \end{aligned}\right\} \tag{46 a}$$

mit

$$d\Omega = 4\pi G \cdot \left(\frac{m}{h}\right)^3 \cdot v^2 \,.\, dv \qquad [(17\,\mathrm{b})\ \text{für}\ V = 1]$$

(a. a. O., S. 19, 20, 6), welche wie bei H. A. Lorentz aus der Bedingung gleichbleibenden Zustandes folgen.

Sommerfeld benutzt jetzt sofort die Voraussetzung, daß $l$ von $T$ bzw. $x$ unabhängig sei, indem er folgert:

$$\left.\begin{aligned} J &= -\frac{4\pi}{3} e\, G\left(\frac{m}{h}\right)^3\left\{\frac{eF}{m}\int l \,.\, v^2\left(\frac{\partial f_0}{\partial v}\right)_x dv + \frac{\partial}{\partial x}\int l \,.\, v^3 f_0\, dv\right\}, \\ W &= -\frac{2\pi}{3} m\, G\left(\frac{m}{h}\right)^3\left\{\frac{eF}{m}\int l v^4\left(\frac{\partial f_0}{\partial v}\right)_x dv + \frac{\partial}{\partial x}\int l \,.\, v^5 \,.\, f_0\, dv\right\}. \end{aligned}\right\} \tag{A}$$

Ohne diese Voraussetzung ergibt sich dagegen durch Einsetzen von (45) und (17 b) in (46 a):

$$\left.\begin{aligned} J &= -\frac{4\pi}{3} e \,.\, G\left(\frac{m}{h}\right)^3\left\{\frac{eF}{m}\int l \,.\, v^2\left(\frac{\partial f_0}{\partial v}\right)_x dv + \int l \,.\, v^3\left(\frac{\partial f_0}{\partial x}\right)_v dv\right\}, \\ W &= -\frac{2\pi}{3} m \,.\, G\left(\frac{m}{h}\right)^3\left\{\frac{eF}{m}\int l \,.\, v^4\left(\frac{\partial f_0}{\partial v}\right)_x dv + \int l \,.\, v^5 \cdot\left(\frac{\partial f_0}{\partial x}\right)_v dv\right\}. \end{aligned}\right\} \tag{B}$$

Die zweiten Glieder der Klammern sind also verändert und müssen daher auch weiterhin anders als bei Sommerfeld behandelt werden. Es ist mit $u = \frac{m v^2}{2kT}$ (a. a. O., S. 21) zunächst:

$$\left(\frac{\partial f_0}{\partial x}\right)_v = \left(\frac{\partial f_0}{\partial x}\right)_u + \left(\frac{\partial f_0}{\partial u}\right)_x \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_v .$$

Vermöge

$$f_0 = \frac{1}{\frac{1}{A} e^u + 1} \quad \text{[a. a. O., Gl. (20), S. 7]} \quad A = A(x),$$

$$\left(\frac{\partial f_0}{\partial x}\right)_u = \left(\frac{\partial f_0}{\partial A}\right)_u \cdot \frac{dA}{dx} = \frac{1}{A^2} \frac{e^u}{\left(\frac{1}{A} e^u + 1\right)^2} \frac{dA}{dx} = -\left(\frac{\partial f_0}{\partial u}\right)_x \frac{d \ln A}{dx}$$

(a. a. O., S. 22) und

$$\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_v = -\frac{u}{T} \cdot \frac{dT}{dx} \qquad [T = T(x)]$$

wird

$$\left(\frac{\partial f_0}{\partial x}\right)_v = -\left(\frac{\partial f_0}{\partial u}\right)_x \cdot \left(\frac{u}{T} \frac{dT}{dx} + \frac{d \ln A}{dx}\right).$$

Setzt man weiter

$L(v, T) = L(u, T)$ [entsprechend Gleichung (46 b, c), a. a. O., S. 21]

und

$$u\,L = L_1, \quad u^2 . L = L_2, \quad u^3 . L = L_3 \;(31)\; \text{(a. a. O., S. 12)},$$

so hat man:

$$L . v^3 . dv = 2\left(\frac{kT}{m}\right)^2 \cdot L_1 . du$$

und

$$L . v^5 . dv = 4\left(\frac{kT}{m}\right)^3 \cdot L_2 . du.$$

Durch Einsetzen folgt:

$$\int_0^\infty L\, v^3 \left(\frac{\partial f_0}{\partial x}\right)_v dv = -2\left(\frac{kT}{m}\right)^2 \int_0^\infty L_1 \cdot \left(\frac{\partial f_0}{\partial u}\right)_x \cdot \left(\frac{u}{T} \frac{dT}{dx} + \frac{d \ln A}{dx}\right) du,$$

$$\int_0^\infty L\, v^5 \left(\frac{\partial f_0}{\partial x}\right)_v dv = -4\left(\frac{kT}{m}\right)^3 \int_0^\infty L_2 \cdot \left(\frac{\partial f_0}{\partial u}\right)_x \left(\frac{u}{T} \frac{dT}{dx} + \frac{d \ln A}{dx}\right) du,$$

oder

$$\int_0^\infty L\, v^3 \left(\frac{\partial f_0}{\partial x}\right)_v dv = -2\left(\frac{kT}{m}\right)^2 \left\{\frac{1}{T} \frac{dT}{dx} \int_0^\infty L_2 \cdot \left(\frac{\partial f_0}{\partial u}\right)_x du + \frac{d \ln A}{dx} \int_0^\infty L_1 \left(\frac{\partial f_0}{\partial u}\right)_x du\right\},$$

$$\int_0^\infty L\, v^5 \left(\frac{\partial f_0}{\partial x}\right)_v dv = -4\left(\frac{kT}{m}\right)^3 \left\{\frac{1}{T} \frac{dT}{dx} \int_0^\infty L_3 \left(\frac{\partial f_0}{\partial u}\right)_x \cdot du + \frac{d \ln A}{dx} \int_0^\infty L_2 \cdot \left(\frac{\partial f_0}{\partial u}\right)_x \cdot du\right\}.$$

Diese wie alle hier vorkommenden Integrale sind bei festem $x$ und $T$ auszuführen. An der unteren Grenze verschwinden nach (31) $L_1$, $L_2$ und $L_3$, an der oberen $f_0$ in unendlich hoher Ordnung. Partielle Integration ergibt daher:

$$\int_0^\infty l \cdot v^3 \cdot \left(\frac{\partial f_0}{\partial x}\right)_v d v = 2\left(\frac{k T}{m}\right)^2 \left\{\frac{1}{T} \frac{d T}{d x} \cdot 2 V_1 + \frac{d \ln A}{d x} \cdot V_0\right\},$$

$$\int_0^\infty l \cdot v^5 \cdot \left(\frac{\partial f_0}{\partial x}\right)_v d v = 4\left(\frac{k T}{m}\right)^3 \left\{\frac{1}{T} \frac{d T}{d x} \cdot 6 V_2 + \frac{d \ln A}{d x} \cdot 2 V_1\right\},$$

wobei

$$\left.\begin{aligned} V_0 &= \int_0^\infty \left(\frac{\partial L_1}{\partial u}\right)_x \cdot f_0 \cdot d u, \quad V_1 = \frac{1}{2!}\int_0^\infty \left(\frac{\partial L_2}{\partial u}\right)_x \cdot f_0 \, d u, \\ V_3 &= \frac{1}{3!}\int_0^\infty \left(\frac{\partial L_3}{\partial u}\right)_x \cdot f_0 \, d u. \end{aligned}\right\} \tag{31}$$

[A. a. O., S. 12 steht sachlich gleichbedeutend $\frac{d L_1}{d u}$ statt $\left(\frac{\partial L_1}{\partial u}\right)_x$ usw.]

Die ersten Glieder der Klammern in (B) werden genau wie bei Sommerfeld umgeformt. Der besseren Übersicht halber setze ich die Rechnung her. Es ist:

$$\int_0^\infty l \cdot v^2 \left(\frac{\partial f_0}{\partial v}\right)_x d v = -\int_0^\infty \left\{\frac{\partial}{\partial v}(l v^2)\right\}_x \cdot f_0 \cdot d v,$$

$$\int_0^\infty l \cdot v^4 \left(\frac{\partial f_0}{\partial v}\right)_x d v = -\int_0^\infty \left\{\frac{\partial}{\partial v}(l \cdot v^4)\right\}_x \cdot f_0 \, d v,$$

$$\left\{\frac{\partial}{\partial v}(l v^2)\right\}_x d v = \left\{\frac{\partial}{\partial u}\left(\frac{2 k T}{m} L_1\right)\right\}_x d u = \frac{2 k T}{m}\left(\frac{\partial L_1}{\partial u}\right)_x d u,$$

$$\left\{\frac{\partial}{\partial v}(l \cdot v^4)\right\}_x d v = \left\{\frac{\partial}{\partial u}\left[\left(\frac{2 k T}{m}\right)^2 \cdot L_2\right]\right\}_x d u = \left(\frac{2 k T}{m}\right)^2 \cdot \left(\frac{\partial L_2}{\partial u}\right)_x \cdot d u.$$

Folglich mittels (31):

$$\frac{e F}{m}\int_0^\infty l \cdot v^2 \left(\frac{\partial f_0}{\partial v}\right)_x d v = -\frac{e F}{m} \cdot \frac{2 k T}{m} \cdot V_0,$$

$$\frac{e F}{m}\int_0^\infty l \cdot v^4 \left(\frac{\partial f_0}{\partial v}\right)_x d v = -\frac{e F}{m} \cdot \left(\frac{2 k T}{m}\right)^2 \cdot 2 V_1.$$

Setzt man diese und die für die anderen Klammerglieder berechneten Ausdrücke in (B) ein, so erhält man:

$$\left.\begin{aligned} J &= \frac{8\pi}{3}\cdot\frac{e\,.\,m\,G}{h^3}\,k\,T\,V_0\left\{e\,F - 2\,k\frac{d\,T}{d\,x}\cdot\frac{V_1}{V_0} - k\,T\,\frac{d\ln A}{d\,x}\right\}, \\ W &= \frac{16\,\pi}{3}\cdot\frac{m\,G}{h^3}\,(k\,T)^2\cdot V_1\left\{e\,F - 3\,k\,\frac{d\,T}{d\,x}\cdot\frac{V_2}{V_1} - k\,T\,\frac{d\ln A}{d\,x}\right\}, \end{aligned}\right\} \quad (47\,\mathrm{e})$$

in sachlich vollständiger Übereinstimmung mit den Gleichungen Sommerfelds (a. a. O., S. 22). Weiterhin werden diese Gleichungen nur noch auf Einzelfälle angewandt und mittels (31) ausgewertet.

Natürlich muß Herr Sommerfeld, um von seinen Gleichungen (A), welche Unabhängigkeit der mittleren Weglänge von $T$ voraussetzen, ebenfalls zu den Endgleichungen (47e) zu gelangen, diese Voraussetzung noch einmal benutzen — im anderen Falle sind (A) und (47e) nicht äquivalent. Das geschieht auch in den Gleichungen der drittletzten Zeile auf S. 21 a. a. O., die nur gelten, wenn $l = L$ nur von

$$v = \sqrt{\frac{2\,k\,T\,u}{m}},$$

aber nicht noch besonders von $T$ abhängt.

Königsberg i. Pr., 30. März 1928.

# Bemerkung zu der Arbeit von W. A. Sokolow: „Die Gesetzmäßigkeiten des radioaktiven Zerfalls“*.

Von **Hans Th. Wolff** in Dresden.

(Eingegangen am 14. April 1928.)

**Die von Herrn W. A. Sokolow aufgestellte Beziehung zwischen der Zerfallskonstante eines $\alpha$-Strahlers und seiner Nummer in der Zerfallsreihe folgt aus einer vom Verf. angegebenen Gleichung im Verein mit der Geiger-Nuttallschen Formel.**

Die in der Überschrift genannte Abhandlung teilt die Beziehung

$$\lambda = 5{,}77 \,.\, 10^{-19} e^{6{,}9\, s + a} \tag{1}$$

mit, in welcher $\lambda$ die Zerfallskonstante eines $\alpha$-Strahlers und $s$ die von 0 an gerechnete Nummer der Stelle, welche er in der betreffenden Zerfallsreihe einnimmt, bedeutet. $a$ ist eine für diese Reihe charakteristische Konstante. Ich möchte mir den Hinweis erlauben, daß obige Gleichung aus einer von mir früher veröffentlichten Formel unter Hinzuziehung derjenigen von Geiger und Nuttall abgeleitet werden kann.

(1) läßt sich in die Gestalt bringen:

$$\log \lambda = -18{,}2 + 3{,}00\, s + 0{,}434\, a. \tag{2}$$

log bedeutet den Briggsschen Logarithmus. Die zu verwendende Beziehung, welche der Verfasser vorliegender Mitteilung angegeben hat, lautet:

$$\log R = x \,.\, \log (k - s) + y^{**}. \tag{3}$$

$R$ bezeichnet die $\alpha$-Strahlreichweite. Die Konstanten $x$, $y$ und $k$ haben für jede Zerfallsreihe besondere Werte. $x$ ist immer negativ***. Setzt man (3) in die Geiger-Nuttallsche Formel

$$\log \lambda = A + B \log R \tag{4}$$

ein, so gelangt man zu einer Gleichung von der Form

$$\log \lambda = P + Q \log (k - s). \tag{5}$$

Auf das Bestehen einer derartigen Beziehung hatte ich bereits in einer der angeführten Arbeiten (siehe Phys. ZS. **22**, 173, 1921) hingewiesen.

---

* W. A. Sokolow, ZS. f. Phys. **45**, 409, 1927.

** Hans Th. Wolff, Phys. ZS. **21**, 393, 1920.

*** Über allgemeinere Formeln ähnlicher Art siehe Hans Th. Wolff, Phys. ZS. **22**, 171 und 352, 1921.

Drückt man $\log(k - s)$ durch eine nach Potenzen von $s/k$ fortschreitende Reihe aus ($k$ besitzt Werte von 54 bis 60, $s$ von 0 bis 9) und beschränkt sich auf deren lineares Glied, so erhält man einen Ausdruck, welcher der rechten Seite von (2) entspricht. Man kann somit die von Herrn Sokolow aufgefundene Beziehung als eine angenäherte Darstellung von (5) betrachten.

Von einem zahlenmäßigen Vergleich der sich aus (2) und (5) ergebenden Werte von $\log \lambda$ soll hier abgesehen werden, da die Konstanten von (3) unter Benutzung der damals vorliegenden Reichweitemessungen berechnet wurden, deren Ergebnisse von den neuesten Werten Abweichungen zeigen.

# Über den Temperaturverlauf der Dielektrizitätskonstanten einiger Gase bei verschiedenen Drucken, Bemerkung zu der gleichnamigen Arbeit von Magdalene Forró*.

Von **H. A. Stuart** in Königsberg i. Pr.

(Eingegangen am 12. April 1928.)

Bei ihren Messungen findet Frl. Forró eine Zunahme der Molekularpolarisation von CO und $CO_2$ mit dem Drucke zwischen 0 und 6 Atmosphären und versucht dafür die formale Erklärung, daß die Elektronen des Dielektrikums anharmonisch gebunden seien, wobei die eine Konstante der inneren Bindung quadratisch von der Dichte abhängen soll. Dann tritt in dem Ausdruck für die Molekularpolarisation ein dem Quadrat der Dichte proportionales Zusatzglied auf. Als optischer Nachweis für diese anharmonische Bindung wird eine Untersuchung von P. Phillips** herangezogen, der bei $CO_2$ gefunden hat, daß der reziproke Wert des Lorentz-Lorenzschen Ausdruckes sich linear mit dem Quadrat der Dichte ändert.

Aus der Arbeit von Phillips geht aber einmal hervor, daß die Molekularrefraktion mit der Dichte abnimmt, während Frl. Forró eine Zunahme der Molekularpolarisation findet, und außerdem sind die Änderungen der Molekularrefraktion bei Dichten bis zu 0,2 so klein, daß in dem gemessenen Druckbereich die Molekularpolarisation praktisch konstant sein müßte.

Damit fehlt der entsprechende optische Effekt; an eine Abhängigkeit des elektrischen Moments (nur bei CO, da $CO_2$, wie ich*** nachgewiesen habe, sicher kein Moment besitzt) von der Dichte kann hier auch nicht gedacht werden. Außerdem zeigen die Meßresultate bei allen Gasen erhebliche regellose Schwankungen der Molekularpolarisation mit dem Drucke und mit der Temperatur, so daß die gefundene Druckabhängigkeit auf störende Nebeneffekte zurückzuführen sein dürfte.

Ich selbst habe bei Beachtung aller Vorsichtsmaßregeln weder bei $CO_2$ noch bei Methyläther eine Druckabhängigkeit der Molekularpolarisation zwischen 0 und 1 Atmosphäre feststellen können.

Königsberg i. Pr., 2. Physikalisches Institut, April 1928.

* M. Forró, ZS. f. Phys. **47**, 430, 1928.
** P. Phillips, Proc. Roy. Soc. (A) **97**, 225, 1920.
*** H. Stuart, ZS. f. Phys. **47**, 457, 1928.

# Bemerkung zu der Arbeit: Über die Integralgleichung des Strahlungsgleichgewichts von V. Ambarzumian und N. Kosirev*.

Von **Udo Wegner** in Berlin-Dahlem.

(Eingegangen am 14. April 1928.)

In der angegebenen Note versuchten die beiden Herren V. Ambarzumian und N. Kosirev ihre nicht stichhaltige Arbeit in den Monthly Notices Not. **83**, 209 ff., 1927, Nr. 3 durch die Kürze ihrer Arbeit zu rechtfertigen. Dazu ist folgendes zu bemerken.

1. Die Verfasser haben jetzt erst die Voraussetzungen, unter denen ihr Satz gilt, streng formuliert. Daß ihr Satz, wie sie ihn in den Monthly Notices ausgesprochen haben, nicht allgemein gilt, hat kürzlich Herr E. Hopf** bewiesen, der in der Tat gezeigt hat, daß die Integralgleichung des Strahlungsgleichgewichts eine wie eine lineare Funktion gegen Unendlich strebende stetige Lösung besitzt, und der damit das Problem des Strahlungsgleichgewichts für planparallele, unendlich ausgedehnte Schichten vollständig erledigt hat.

2. Wie die Verfasser jetzt hervorheben, benutzen sie gar nicht die Tatsache, daß

$$\psi(\tau) = \sum_{i=1}^{\infty} \psi_i(\tau) \equiv 1$$

ist. Dann aber ist es unverständlich, warum sie den schwerfälligen $\varphi_n$, $\psi_n$-Prozeß anwenden. Denn unter der Voraussetzung, wie sie in der im Titel zitierten Arbeit gemacht ist, hätte man ohne weiteres folgendermaßen schließen können:

$B(t)$ sei eine positive integrierbare Lösung von

$$B(\tau) = \frac{1}{2}\int_0^{\infty} Li\,(e^{-|t-\tau|})\,B(t)\,dt.$$

Aus

$$1 - \frac{1}{2}(e^{-\tau} - \tau\,Li\,(e^{-\tau})) = \frac{1}{2}\int_0^{\infty} Li\,(e^{-|t-\tau|})\,dt$$

* ZS. f. Phys. **47**, 602, 1928.

** Ebenda **46**, 374, 1928.

folgt durch Multiplikation mit $B(\tau)$ und Integration von 0 bis $\infty$

$$\int_0^\infty B(\tau)\,d\tau - \tfrac{1}{2}\int_0^\infty B(\tau)(e^{-\tau} - \tau\,Li(e^{-\tau})\,d\tau$$
$$= \tfrac{1}{2}\int_0^\infty\int_0^\infty B(\tau)\,Li(e^{-|t-\tau|})\,dt\,d\tau.$$

Das Integral rechts läßt aber nach dem Dirichlet-Hurwitzschen Satz eine Vertauschung der Integration zu (dieses beweisen die Verfasser erst umständlich in der angegebenen Note). Also ergibt sich:

$$\int_0^\infty B(\tau)\,d\tau = \tfrac{1}{2}\int_0^\infty B(\tau)[e^{-\tau} - \tau\,Li(e^{-\tau})]\,d\tau + \int_0^\infty B(t)\,dt,$$

d. h.

$$\int_0^\infty B(\tau)\,[e^{-\tau} - \tau\,Li(e^{-\tau})]\,dt = 0.$$

Da $e^{-\tau} - \tau Li(e^{-\tau}) > 0$, so ist $B(\tau) = 0$. Der Beweis gestaltet sich also sehr einfach. Demgegenüber bleiben auch jetzt noch die Gedankengänge der Verfasser gänzlich undurchsichtig, so daß man nicht erkennen kann, auf Grund welcher Schlußfolgerungen sie zu ihrem Satz gelangen.

3. Zu obenstehender Note ist noch eine Bemerkung von Herrn E. Hopf am Platze, der zeigte, daß der neue $\chi_n$-Prozeß wiederum überflüssig ist. Man schließt nämlich leicht unter der Voraussetzung einer stetigen, absolut integrierbaren Lösung folgendermaßen:

Es sei

$$B(\tau) = \tfrac{1}{2}\int_0^\infty Li(e^{-|t-\tau|})\,B(t)\,dt.$$

Dann ist

$$|B(\tau)| \leqq \tfrac{1}{2}\int_0^\infty Li(e^{-|t-\tau|})\,|B(t)|\,dt$$
$$= \tfrac{1}{2}\int_0^{2\tau_0} Li(e^{-|t-\tau|})\,|B(t)|\,dt$$
$$+ \tfrac{1}{2}\int_{2\tau_0}^\infty Li(e^{-|t-\tau|})\,|B(t)|\,dt.$$

$\tau$ sei auf das Intervall $(0, \tau_0)$ beschränkt.

Weiter ist

$$\int_0^{\tau_0} |B(\tau)|\,d\tau \leqq \tfrac{1}{2}\int_0^{2\tau_0}\int_0^{\tau_0} Li(e^{-|\tau-t|})\,|B(t)|\,d\tau\,dt$$
$$+ \frac{\tau_0}{2}\,Li(e^{-\tau_0})\cdot\int_{2\tau_0}^\infty |B(t)|\,dt,$$

da $Li(e^{-\xi})$ monoton abnehmend ist. Es sei

$$\varphi(t) = \tfrac{1}{2}\int_0^\infty Li(e^{-|t-\tau|})\,d\tau$$

gesetzt, dann wird

$$\int_0^{\tau_0} |B(\tau)|\,d\tau \leqq \int_0^{2\tau_0} \varphi(t)\,|B(t)|\,dt + \frac{\tau_0}{2}\,Li(e^{-\tau_0})\,.\,\mathrm{const};$$

jetzt sei $\tau_0 \to \infty$, dann ist wegen $\tau_0\,Li(e^{-\tau_0}) \to 0$

$$\int_0^\infty |B(t)|\,dt \leqq \int_0^\infty |B(t)|\,\varphi(t)\,dt,$$

d. h. $B(t) = 0$, da $\varphi(t) < 1$ ist für $0 \leqq t < \infty$.

Berlin-Dahlem, Astron. Recheninstitut, 11. April 1928.

## Berichtigung zu der Arbeit: Die Dublettkomponenten von $H_\alpha$ in Absorption*.

Von **L. S. Ornstein, F. Zernike** und **J. L. Snoek jun.** in Utrecht.

Auf Seite 628 wird für den Wasserstoffdruck, bei welchem das Rohr am leichtesten zu betreiben war, irrtümlich der Betrag von 0,1 mm angegeben. Dies soll 0,01 mm heißen. Bei diesem Druck sind auch alle besprochenen Aufnahmnen gemacht worden.

Das Auflösungsvermögen des Stufengitters ist nicht 18 200, sondern 182 000.

* ZS. f. Phys. **47**, 627, 1928.

# Über die photographische Wirkung von *H*-Strahlen aus Paraffin und Atomfragmenten.

Von **Marietta Blau** in Wien.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 22. Dezember 1927.)

Zunächst werden Versuche mit in Paraffin erregten *H*-Partikeln beschrieben und die Punktreihen, die sie bei schrägem Einfall auf die photographische Platte ergeben, näher untersucht. Atomzertrümmerungsversuche mit verschiedenen Substanzen, die nach der „retrograden Methode“ durchgeführt werden, ergeben bei entsprechender Anordnung ebenfalls Punktreihen, die nur als Atomfragmente aus diesen Substanzen gedeutet werden können.

Im Jahre 1911 hat Reinganum* die Beobachtung gemacht, daß die Bahnen einzelner $\alpha$-Partikeln, die streifend die photographische Platte treffen, Punktreihen hervorrufen, daß also den $\alpha$-Partikeln eine spezifische photographische Wirkung zukommt, durch welche sie sich von Lichtstrahlen, Röntgenstrahlen, $\beta$-Strahlen usw. unterscheiden. Michl** hat diese Punktreihen näher untersucht und gefunden, daß die Länge und Punktzahl einer Reihe ein Maß für die Restreichweite des Partikels ist. Von Mühlestein***, der die Methode weiter ausarbeitete, wurde für $\alpha$-Strahlen verschiedener Geschwindigkeit die Reichweite in der Emulsion der Platte bestimmt; er konnte zeigen, daß in einer $\alpha$-Bahn jedes von der Partikel getroffene Korn entwicklungsfähig gemacht wird, wofür auch die Ergebnisse von Kinoshita**** sprechen, die nach anderen Methoden gefunden wurden. Er versuchte, auch die einzelnen Punktreihen zur Zählung der wirkenden $\alpha$-Partikeln zu verwenden, doch kam er zu dem Schlusse, daß die käuflichen Platten zu wenig störungsfrei arbeiten (Dunkelkörner usw.), um wirklich jede Punktreihe sicher erfassen zu können. In allerletzter Zeit haben Myssowsky und Tschishow† nach einer etwas abgeänderten Methode, bei welcher die Partikeln ziemlich steil eigens hergestellte Platten mit einer Emulsionsschicht von über 50 $\mu$ Dicke trafen, die abgebildeten Punktreihen mit gutem Erfolg zur Registrierung von $\alpha$-Partikeln verwendet; durch stereoskopische Aufnahmen konnten sie auch Knickungen und Verzweigungen von $\alpha$-Bahnen nachweisen.

---

* M. Reinganum, Phys. ZS. **12**, 1076, 1911.
** W. Michl, Wien. Ber. **121**, 1431, 1912; **123**, 1955, 1914.
*** E. Mühlestein, Arch. sc. phys. et nat. **4**, 38, 1922.
**** S. Kinoshita, Proc. Roy. Soc. (A) **81**, 141, 1914.
† L. Myssowsky und P. Tschichow, ZS. f. Phys. **24**, 408, 1927.

In einer 1925 in dieser Zeitschrift erschienenen Arbeit* wurde der Nachweis erbracht, daß $H$-Partikeln unter entsprechenden Bedingungen photographischen Emulsionen gegenüber dasselbe charakteristische Verhalten zeigen wie $\alpha$-Partikeln, nämlich die Bildung von Punktreihen bei schräger Inzidenz. Die photographische Platte schien demnach ein geeignetes Hilfsmittel zur Beobachtung und Zählung der bei Atomzertrümmerungsversuchen ausgeschleuderten Korpuskeln. Um das festzustellen, wurden zunächst die Verhältnisse an natürlichen, d. h. in Paraffin erregten $H$-Strahlen an Hand einer großen Zahl von Aufnahmen näher untersucht. Für die Aufnahmen wurden auf Anraten von Herrn Prof. Eggert Agfa-Röntgenzahnfilme verwendet, die sich sehr gut bewährten; sie sind Lichteinwirkungen gegenüber sehr unempfindlich, zeigen im unbelichteten Zustand nur einen geringen Prozentsatz von Dunkel-

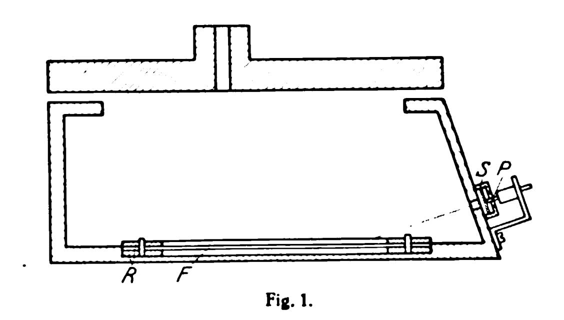



Fig. 1.

körnern und weisen auch nach verhältnismäßig kurzen Entwicklungszeiten, die diese Versuche erfordern, ein undurchsichtiges, schwarzes und nicht zu großes Korn auf. Die für die Versuche verwendete Apparatur ist in Fig. 1 wiedergegeben. Hierbei bedeutet $P$ ein Poloniumpräparat (es wurden verschiedene Präparate von 200 bis 700 statischen Einheiten benutzt), das durch Destillation auf die Schnittfläche eines Palladiumdrahtes von 0,8 mm Durchmesser nach einem von E. Rona und E. A. W. Schmidt ausgearbeiteten, demnächst veröffentlichten Verfahren gewonnen wurde**. Als $H$-Strahlenquelle dienten Paraffindünnschnitte von 10 bis 30 $\mu$ Stärke, die ebenso wie die zur Absorption der $\alpha$-Partikeln bzw. zur Reichweitenverminderung der austretenden $H$-Partikeln verwendeten

* M. Blau, ebenda **34**, 285, 1925; vgl. auch Mitt. a. d. Ra-Inst. Nr. 179, 1925 und Nr. 208, 1927.

** Frl. Dr. Rona und Herrn Dr. Schmidt möchte ich auch an dieser Stelle für die Herstellung der Präparate meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Glimmerblättchen in den Schlitten bei $S$ eingeschoben werden konnten. Die $H$-Partikeln fielen durch den 1 mm weiten Kanal in der schrägen Seitenwand auf den Film, der auf Stiften in dem Rahmen $R$ befestigt ist. Der Rahmen wird in eine Aussparung in der Bodenplatte eingesenkt, so daß er sich während des Versuches nicht verschieben kann. Der Kanal war nach außen durch ein Glimmerblatt luftdicht verschlossen, während die Öffnung an der Innenwand durch Aluminiumschaum oder Lenardfolie bedeckt wurde, um Lumineszenzlicht vom Präparat und von der bestrahlten Paraffinschicht abzuschirmen. Der Verschlußglimmer des evakuierbaren Apparates sowie die Glimmerblätter zur Absorption der Strahlung werden senkrecht durchsetzt, so daß die Absorption auf ein Minimum beschränkt werden kann. Außerdem fallen die Partikeln des sehr stark ausgeblendeten Strahlenbündels nahezu streifend unter Winkeln von 10 bis 17° auf den Film, so daß sich sehr flache, gut erkennbare Punktreihen ergeben, die bei Verwendung der Minimalabsorption eine beträchtliche Länge erreichen können. In Fig. 2 ist eine solche Punktreihe von 15 Punkten und etwa 84 $\mu$ Länge, die einer $H$-Partikel von 12 cm Restreichweite entspricht, wiedergegeben.

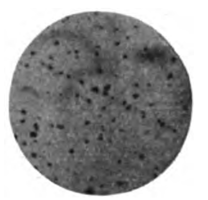


Fig. 2.

Für Punktreihen, die durch $H$-Partikeln hervorgerufen werden, wurde schon in der früher erwähnten Mitteilung* an photomechanischen Platten von Jahr die Beobachtung gemacht, daß die Schwärzungspunkte weniger dicht als in $\alpha$-Bahnen liegen; während also in einer $\alpha$-Bahn nach Mühlestein jedes getroffene Bromsilberkorn geschwärzt wird, so daß die Abstände zwischen je zwei Schwärzungspunkten nur von den pro Flächeneinheit in der Emulsion überhaupt vorhandenen Bromsilberkörnern abhängen, ist das bei $H$-Partikeln bestimmt nicht der Fall.

Um diese Frage, die auch theoretisch von Interesse ist, zu klären, wurden die zahlreichen mit der oben beschriebenen Anordnung erhaltenen $H$-Punktreihen mit solchen von $\alpha$-Partikeln, die unter den gleichen Bedingungen gewonnen wurden, verglichen. Der mittlere Abstand $D$ zwischen zwei Schwärzungskörnern ist durch folgende Gleichung gegeben**:

$$D = \frac{L - nP}{n - 1},$$

* M. Blau, l. c,

** E. Mühlestein, l. c.

wobei $L$ die Länge der Reihe, $n$ die Punktzahl und $P$ den Durchmesser des unbelichteten Kornes bedeutet*. Für die Größe $P$ wurde bei den verwendeten Agfa-Filmen durch mikroskopische Messung ein durchschnittlicher Wert von 1,5 $\mu$ gefunden. In der 1. bzw. 2. Kolonne der Tabelle 1 sind die mit diesem Wert erhaltenen Distanzen $D$ für $\alpha$- und $H$-Partikeln eingetragen, wobei die angegebenen Zahlen Mittelwerte aus je 20 Einzelmessungen bedeuten. Die beiden Angaben in der dritten Kolonne unter $H_s$ geben mittlere Werte für Punktdistanzen von je 20 $H$-Reihen von über 40 $\mu$ an.

Man sieht, daß alle Punktdistanzen für $H$-Bahnen größer als für $\alpha$-Reihen sind, besonders aber im Falle schneller $H$-Partikeln, wobei nahe zweifache Abstände beobachtet werden.

Tabelle 1.

| | $\alpha$ | $H$ | $H_s$ |
|---|---|---|---|
| $D$ Mittelwerte aus je 20 Einzelmessungen | 1,98 | 3,16 | 3,99 |
| | 2,34 | 2,98 | 3,90 |
| | 1,82 | 3,05 | — |
| | 2,05 | 3,2 | — |
| | 2,65 | 3,43 | — |
| | 2,08 | 3,23 | — |
| | 1,64 | 3,13 | — |
| | 1,86 | 2,90 | — |
| | 1,9 | 3,27 | — |
| | 1,8 | 3,28 | — |
| Gesamtmittel . . . . . . . | 2,01 | 3,16 | 3,95 |

Da die Vergleichsversuche mit Filmen gleicher Emulsion und unter gleichen Bedingungen (gleicher Neigungswinkel zur Filmoberfläche) ausgeführt wurden, muß man den Schluß ziehen, daß nicht alle Silberbromidkörner längs der Bahn einer $H$-Partikel entwickelbar gemacht werden. Der Grund hierfür liegt wohl in der geringeren Dichte der pro Wegeinheit erzeugten Ionenpaare; da diese mit zunehmender Geschwindigkeit der Partikeln abnimmt, ist es verständlich, daß gerade bei schnellen $H$-Partikeln die mittleren Distanzen zwischen je zwei Bromsilberkörnern bzw.

* In der oben zitierten Arbeit „Mitteilungen a. d. Ra-Inst. Nr. 208" wurde der Unterschied zwischen $\alpha$- und $H$-Bahnen durch das Verhältnis $\frac{\text{Länge der Bahn}}{\text{Punktzahl}}$ charakterisiert; da jedoch dieses Verhältnis ein wenig mit der Anzahl der Punkte in der Bahn variiert, ist die hier gewählte Angabe der mittleren Punktdistanzen vorzuziehen; man erhält dann für die Länge von nur aus wenigen Punkten gebildeten Reihen etwas abweichende Werte.

die Zahl der von der Partikel getroffenen, aber nicht beeinflußten Bromsilberkörner zunimmt. Eine bestimmte Anordnung der reduzierten Körner innerhalb der Bahn, d. h. eine Abnahme der Punktdistanzen nach kleineren Geschwindigkeiten, wie sie in Analogie zur Braggschen Kurve zu erwarten wäre, konnte nicht sicher beobachtet werden, da die Körner selbst in der Emulsionsschicht zu unregelmäßig verteilt sind, um aus Einzelwerten Schlüsse ziehen zu können. Aus den Mittelwerten der Punktdistanzen in $\alpha$- und $H$-Bahnen gleicher Geschwindigkeit ergibt sich das Verhältnis zu $D_\alpha/D_H = 0{,}64$, während man für schnelle $H$-Partikeln $D_\alpha/D_H = 0{,}51$ erhält.

Da nach Messungen von Meidinger* Silberbromidkörner, die ein einziges, in Freiheit gesetztes Ag-Atom enthalten, zur Reduktion gebracht werden können, andererseits aber viele tausend Silberatome ein Korn noch nicht unbedingt entwickelbar machen, ist es schwierig, aus obigen Ergebnissen auf die zur Reduktion eines Silberkorns nötige $H$-Strahlenenergie zu schließen.

Der Unterschied in den mittleren Korndistanzen bei $\alpha$- und $H$-Bahnen liegt zwar außerhalb der Fehlergrenze; trotzdem ist es nicht möglich, eine vereinzelte Punktreihe mit Sicherheit als $\alpha$- oder $H$-Bahn zu diagnostizieren, da die Schwankungen in den Korndistanzen zu groß sind. Hingegen kann man sich aus den Mittelwerten der Abstände einer genügend großen Zahl von Punktreihen ein ziemlich sicheres Urteil bilden.

Da nach E. Rona** das Bremsvermögen verschiedener Substanzen für $\alpha$- und $H$-Partikeln nahezu gleich ist, muß man annehmen, daß $\alpha$- und $H$-Teilchen gleicher Geschwindigkeit in der Gelatine Punktfolgen gleicher Länge hervorrufen. Nach Mühlestein*** und Ikeuti**** entspricht der Reichweite der $\alpha$-Strahlen von Polonium eine Bahnlänge von $27{,}7\,\mu$. Während also bei $\alpha$-Strahlen eine aus drei Punkten gebildete Reihe (etwa $8{,}5\,\mu$) einer Restreichweite von 1,2 cm entspricht, muß die durchschnittliche Restreichweite einer $H$-Partikel 1,5 cm (etwa $11\,\mu$) betragen, um eine solche Reihe hervorrufen zu können.

Auch bei $H$-Partikeln ist die Länge der gebildeten Punktreihen eine Funktion der Restreichweite der Partikeln, wie durch Aufnahmen festgestellt wurde, bei welchen die austretenden Strahlen durch Glimmerblättchen verschiedener Dicke abgebremst wurden.

---

* Meidinger, ZS. f. phys. Chem. **114**, 89, 1925.

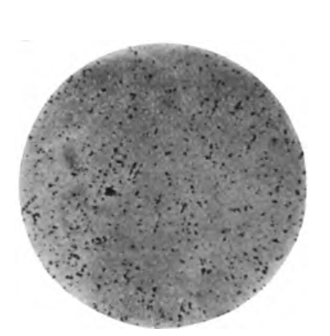
** E. Rona, Mitt. a. d. Ra-Inst. Nr. 184, 1926.

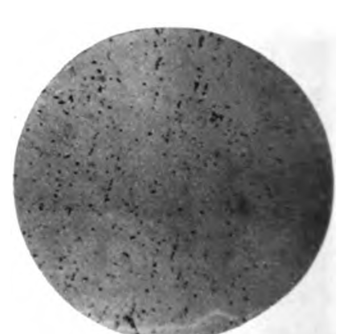
*** E. Mühlestein, l. c.

**** H. Ikeuti, Phil. Mag. **32**, 129, 1916.

Um zu ermitteln, bis zu welcher Restreichweite $H$-Partikeln noch deutlich erkennbare Punktreihen ergeben, wurden unter ganz gleichen Bedingungen zwei Aufnahmen von $H$-Partikeln mit 7 cm und 12 cm Gesamtabsorption miteinander verglichen. Die Mehrabsorption von 5 cm im zweiten Falle entspricht einer Verminderung der Bahnlänge in der Gelatine um 35 $\mu$. Alle $H$-Partikeln ($Z_1$), die bei 7 cm Gesamtabsorption Punktreihen von 46 bis 55 $\mu$ hervorrufen, sollten bei 12 cm Absorption als Reihen ($Z_2$) von 11 bis 20 $\mu$ Länge (1,5 bis 2,8 cm Luft) auftreten. wobei 11 $\mu$ die durchschnittliche Länge einer durch drei Punkte gebildeten $H$-Bahn ist. Es zeigt sich aber, daß $Z_1$ ungefähr doppelt so groß ist wie $Z_2$, woraus man schließen muß, daß sich ein beträchtlicher Bruchteil von $H$-Partikeln mit einer restlichen Reichweite zwischen 1,5 und 2,8 cm der Beobachtung entzieht.

Andererseits zeigen Vergleichsversuche, daß im allgemeinen unter günstigen Bedingungen die Mehrzahl der $H$-Partikeln von einer Rest-


Fig. 3a.


Fig. 3b.

reichweite, größer als 2,8 cm, entsprechend einer Bahnlänge über 20 $\mu$ wirklich als Punktreihen erfaßt werden könne. So wurde z. B. bei Vergleich zweier Aufnahmen — Fig. 3a und 3b geben einen Ausschnitt aus diesen Aufnahmen —, die mit a) 7 cm und b) 9,3 cm Absorption gewonnen wurden, gefunden, daß bei a) die Zahl der Punktreihen, deren Länge mehr als 36 $\mu$ betrug, die also $H$-Partikeln einer Restreichweite von mehr als 5,1 cm entsprechen, übereinstimmt mit der Zahl von Punktfolgen von b), deren Länge größer als 36 $\mu$ — 16 $\mu$ = 20 $\mu$ ist, wobei die Bahndifferenz 16 $\mu$ einer Mehrabsorption von 2,3 cm entspricht. Bei dem angeführten Beispiel war das Verhältnis

$$\frac{Z_a > 36\,\mu}{Z_b > 20\,\mu} = 1{,}09.$$

Versuche mit $H$-Strahlen aus zertrümmerten Elementen. Mit der in Fig. 1 beschriebenen Anordnung wurden auch Aufnahmen von $H$-Partikeln aus zertrümmerten Aluminiumatomen gemacht. In Fig. 4 ist in etwa 200 facher Vergrößerung eine solche $H$-Bahn von etwa 78 $\mu$ Länge, die aus 15 Punkten besteht, wiedergegeben; die Absorption betrug 9,5 cm (2,4 cm Al + 6,9 cm Glimmer + 0,2 cm Luft), so daß die Punktreihe, deren Länge 10,7 cm entspricht, durch eine Partikel von mehr als 20 cm Reichweite hervorgerufen wurde, also sicher durch eine $H$-Partikel aus einem zertrümmerten Al-Atom und nicht durch eine natürliche $H$-Partikel aus einer eventuellen Verunreinigung des Al mit Wasserstoff, die ja nur höchstens 16 cm durchsetzen könnte.

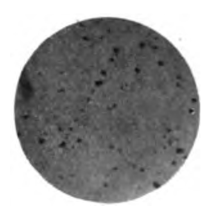


Fig. 4.

Wie aus den Arbeiten über Atomzertrümmerung* bekannt ist, sind Methoden, bei welchen die in der Richtung der $\alpha$-Teilchen emittierten $H$-Partikeln beobachtet werden (direkte Methode), im allgemeinen nur für solche Teilchen anwendbar, deren Reichweite die der natürlichen $H$-Partikeln übertrifft.

Um auch $H$-Partikeln kleiner Reichweiten aus zertrümmerten Atomen nachzuweisen, muß man zu „indirekten Methoden“ übergehen, bei welchen entweder (rechtwinklige Methode **) die unter Winkeln von etwa 90° gegen die Primärstrahlenrichtung austretenden oder (retrograde Methode***) die nach rückwärts ausgeschleuderten Atomtrümmer beobachtet werden.

Es wurde daher im folgenden zum photographischen Nachweis von Atomtrümmern eine Anordnung benutzt, die im wesentlichen H. Pettersson**** zuerst für seine Untersuchungen nach der „retrograden Methode“, die mit Hilfe von Szintillationszählungen durchgeführt wurden, verwendet hat.

In Fig. 5 bedeutet $T$ den Träger für das Präparat, das in allen Fällen ein Poloniumdestillationspräparat auf der Schnittfläche eines 0,8 mm dicken Palladiumstiftes war und wie früher erwähnt hergestellt wurde. Die Stärke des Präparats schwankte bei den verschiedenen Versuchen zwischen 150 und 700 elektrostatischen Einheiten, die Grund-

* Vgl. „Atomzertrümmerung“ von H. Pettersson und G. Kirsch, S. 83, 1926.

** G. Kirsch und H. Pettersson, Verh. d. D. Phys. Ges. **5**, 22, 1924; Mitt. a. d. Ra-Inst. Nr. 167, 1924; E. Rutherford und J. Chadwick, Nature **113**, 457, 1924.

*** H. Pettersson, Mitt. a. d. Ra-Inst. Nr. 173; Wien. Ber. **133**, 573, 1924.

**** Derselbe, Mitt. a. d. Ra-Inst. Nr. 176, 1925.

platte $G$ des Apparats ist in ihrem mittleren Teil auf 1 mm Wandstärke eingeengt und hat in ihrem Zentrum einen Kanal von 1 mm Durchmesser; außerdem sind an ihr vier Stifte angebracht, die in die Löcher des vor dem Versuch gestanzten Films hineinpassen, so zwar, daß ein in der Mitte des Films gestanztes Loch genau zentrisch über dem Kanal in der Metallplatte zu liegen kommt. Das Mittelloch des Films hat einen Durchmesser von 1,5 mm, ist also größer als das Lumen des Kanals, so daß der Rand des Films auch nicht streifend von $\alpha$-Strahlen der Quelle getroffen werden kann. Als weitere Vorsichtsmaßregel wurde zwischen Film und Metallboden eine Blende aus schwarzem Papier von 0,6 bis 0,8 mm Durchmesser angebracht. Als Verseuchungsschutz wurde ein Glimmerblättchen von 4 bis 5 mm Luftäquivalent luftdicht an den Boden des Kanals angekittet. Um eventuelles Lumineszenzlicht, das durch das starke $\alpha$-Bombardement an der zu zertrümmernden Substanz ausgelöst werden konnte, tunlichst vom Film abzuschirmen, mußte ein Lichtschutz angebracht werden, der gewöhnlich aus zwei bis drei Blatt Schaumaluminium bestand, die von einem Stanniol- oder Aluminiumblechrahmen gehalten wurden. Für die Durchlochung des Lichtschutzes diente dieselbe Stanze wie für den Film, so daß die zentralen Löcher exakt übereinander zu liegen kamen. Gefärbte Zelluloid- oder Zaponlackhäutchen, die wegen ihrer Lochfreiheit den Al-Folien vorzuziehen wären, konnten nicht verwendet werden, da sie bei den langen Expositionszeiten, wahrscheinlich durch chemische Einwirkung, den Film schwärzen. Der Halter für die zu bestrahlende Substanz ist an einen Rahmen angeschraubt, der ebenfalls mit Löchern versehen ist, in die die Stifte der Bodenplatte passen. Er wird über den Lichtschutz gelegt und dient zur Befestigung des Films und Lichtschutzes. Das Substanzscheibchen $S$ befand sich gewöhnlich in 1 mm Abstand vom Film; bei einigen Versuchen wurde die Entfernung auf 0,3 mm reduziert, doch mußte dann von einer Verwendung des Lichtschutzes abgesehen werden, da die Geschwindigkeitsverluste der $H$-Partikeln bei der in diesem Falle besonders schrägen Durchsetzung (bis zu 80°) zu groß würden. $D$ bedeutet den 4 cm hohen Apparatdeckel, der mittels eines Planschliffes auf den Apparatboden aufgesetzt wird. Die Ansatzstücke $A$ dienen zur Evakuierung bzw. Heliumfüllung des Apparates.

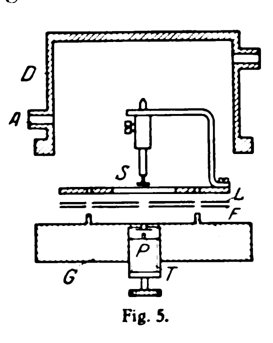


Fig. 5.

Die $\alpha$-Strahlen gelangen demnach, nur von dem Glimmerblättchen abgebremst, mit einer Restreichweite von 3 bis 3,3 cm auf das Substanzscheibchen, wo sie Atomfragmente auslösen, die rings um das zentrale Loch schräg auf den Film auftreffen. Die Ausbeute an *H*-Partikeln, die diese Anordnung liefert, ist allerdings nur gering, da man, um einigermaßen übersichtliche Verhältnisse zu bekommen, die bestrahlte Substanzfläche möglichst klein halten muß, was nur durch Einengung des Primärstrahlenbündels erreicht werden kann; die Substanz selbst muß möglichst nahe an den Film gebracht werden, um schräge Inzidenz der austretenden Sekundärstrahlen zu erhalten. Andererseits erreicht man durch diese sogenannte retrograde Anordnung, daß tatsächlich nur aus der Substanz austretende Sekundärstrahlung den Film treffen kann, da selbst in den Fällen, in denen der Apparat nicht evakuiert oder mit Helium gefüllt wurde, die Sekundärstrahlung aus den Molekülen der 1 mm starken Luftschicht keine wesentliche Rolle spielen kann. Die den Film treffenden *H*-Partikeln schließen mit der Flugbahn der primären $\alpha$-Teilchen Winkel größer als $120^0$ ein, so daß natürliche *H*-Partikeln ausgeschlossen sind. Bei den Versuchen, die mit einer Scheibchendistanz von 0,3 mm durchgeführt wurden, sind die Winkel etwas kleiner, doch unterschreiten sie auch hier im beobachteten Filmgebiet nirgends $95^0$.

Es wurden hauptsächlich Aufnahmen mit Kohlenstoff als bestrahlter Substanz, und zwar als Achesongraphit, Diamant und amorpher Kohlenstoff (über 99 % C) durchgeführt, doch wurden auch Aluminium, metallisches Beryllium und Gold untersucht.

Für Versuche mit Gold und Diamant ist die photographische Methode ungeeignet, da man, um das bei diesen Substanzen besonders starke Lumineszenzlicht abzuschirmen, einen Lichtschutz von fünf bis sechs Blatt Schaumaluminium oder eine kompakte Metallfolie verwenden muß, durch welche die schräg auffallenden *H*-Partikeln nahezu vollständig absorbiert werden.

Bei den anderen genannten Substanzen erhält man bei entsprechender Präparatstärke und Expositionszeit folgendes Bild: rings um das gestanzte Loch ist zunächst eine 0,1 bis 0,2 mm breite, sehr stark geschwärzte Zone, die, wie durch Versuche festgestellt wurde, auf mechanische Verletzung durch das Stanzen zurückzuführen ist *. Um diese Zone breitet sich ringförmig das durch die Sekundärstrahlung beeinflußte Schwärzungs-

* Die weitere Umgebung des Loches wird durch das Stanzen nicht beeinflußt, doch wurde in vereinzelten Fällen ein Verziehen der Schicht in der Umgebung des Loches beobachtet, das die Aufnahmen unbrauchbar machte.

gebiet aus, so zwar, daß die Dichte der geschwärzten Körner vom Zentrum zur Peripherie zu ständig abnimmt. In etwa 0,4 mm Entfernung vom Lochrand hat sich das Punktgewirr bereits so stark gelichtet, daß man mit Sicherheit einige wenige Punktreihen unterscheiden kann, die sich durch ihre Richtung vom Lochzentrum zur Peripherie und vor allem durch ihre Neigung zur Oberfläche des Films, die durch Tiefeneinstellung des Mikroskops Punkt für Punkt verfolgt werden kann, von zufällig geradlinigen Einzelpunkten oder willkürlich konstruierten Punktreihen unterscheiden.

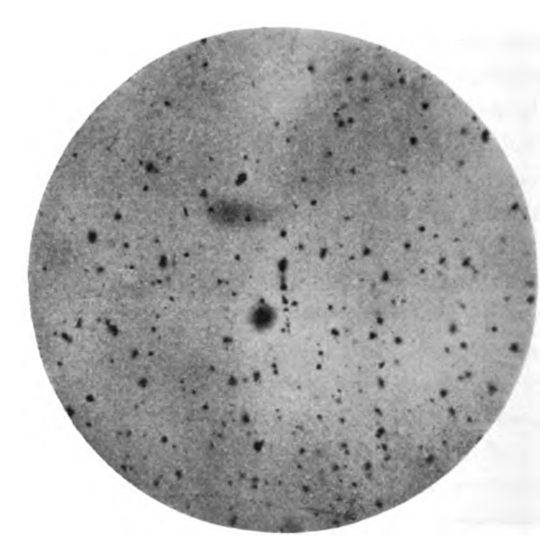


Fig. 6.

Fig. 6 zeigt in etwa 240facher Vergrößerung eine Punktreihe von etwa 40 $\mu$, die also einer $H$-Partikel von 5,6 cm entspricht; sie wurde bei evakuiertem Apparat mit einem vorher gut ausgeglühten Scheibchen aus amorphem Kohlenstoff in 0,3 mm Abstand vom Film gewonnen und befindet sich in etwa 0,3 mm Abstand vom Rande des Mittelloches.

Es ist im allgemeinen schwer, überzeugende Mikroaufnahmen der Originalphotographie zu erhalten, da bei Betrachtung des vergrößerten Bildes das Kriterium der Neigung der Punktreihen, das man bei subjektiver Mikroskopbetrachtung als ausschlaggebend anwenden kann, fehlt.

Bei fast allen Versuchen mit Kohlenstoff als bestrahlter Substanz, die mit entsprechender, von der Präparatstärke abhängiger Expositionszeit, ausreichendem Lichtschutz usw. durchgeführt wurden, kann man

unter dem Mikroskop eine kleine Anzahl von Punktreihen aus drei bis zehn Punkten sicher erkennen *. Die Zahl der Punktreihen bei den einzelnen Versuchen schwankt ziemlich stark, und solche mit drei bis vier Punkten überwiegen in allen Fällen. Die Schwankungen in der Zahl der erhaltenen Reihen sind durch die Methode selbst und durch die an sich so geringe Zahl der wirkenden *H*-Partikeln, die diese Anordnung liefert, bedingt. Erhöhung der Präparatstärke und Verlängerung der Expositionszeit darf nicht zu weit getrieben werden, da damit auch alle anderen störenden Komponenten, wie Fluoreszenzlicht usw., im gleichen Verhältnis verstärkt werden. Alle Punktreihen aber, die man erhält, können nur der Wirkung der *H*-Teilchen aus Kohlenstoff entstammen und liefern somit eine weitere Stütze für die Zertrümmerbarkeit des Kohlenstoffatoms **. Denn Punktreihen können nur durch $\alpha$- oder *H*-Partikeln erzeugt werden, und bei den gewählten Versuchsbedingungen können $\alpha$-Partikeln von einer Reichweite, größer als 1,2 cm, die nach dem oben Gesagten zur Erzeugung einer aus drei Punkten bestehenden $\alpha$-Reihe mindestens vorhanden sein muß, nicht auftreten, da primäre $\alpha$-Partikeln ausgeschlossen sind *** und die Reichweite der an der äußersten Substanzschicht reflektierten $\alpha$-Partikeln, für den ungünstigsten Fall — 0,3 mm Substanzabstand — und für den äußersten Randstrahl berechnet, nur 1 cm betragen kann. Außerdem zeigen alle Punktreihen, sowohl aus Kohlenstoff wie aus den anderen untersuchten Substanzen, unter Berücksichtigung des schrägen Einfalles auf den Film für die Korndistanzen innerhalb einer Punktreihe den gleichen Wert wie natürliche *H*-Partikeln, was wohl auch dafür spricht, daß sie durch *H*-Partikeln erregt wurden.

Um zunächst die Einzelpunkte, die namentlich in der nächsten Umgebung des Lochrandes ziemlich zahlreich auftreten, aufzuklären, wurden Vergleichsversuche durchgeführt, bei welchen zwischen Lichtschutz und Graphitscheibchen ein Glimmerblättchen von 3,6 cm Luftäquivalent eingeschaltet wurde. Durch das Glimmerblättchen, in dessen Zentrum zum

---

* Wurde das Substanzscheibchen entfernt und der Apparat evakuiert, so konnte man wohl eine geringfügige Schwärzung, jedoch niemals Punktreihen beobachten.

** H. Pettersson, Mitt. a. d. Ra.-Inst. Nr. 168, 445, 1924 und Nr. 200, 225, 1927; ZS. f. Phys. **42**, 679, 1927.

*** Vor und nach jedem Versuch wurde die Apparatur photographisch durch ebenso lange Expositionszeiten auf Verseuchung geprüft und Aufnahmen, die Verseuchung ergaben, ausgeschaltet. Um Verseuchung zu vermeiden, wurden die Versuche zeitweise in einem ganz anderen Gebäude durchgeführt; für die Überlassung eines Arbeitsraumes im N. Ö. Gewerbeförderungsamt möchte ich auch an dieser Stelle Herrn Hofrat Wogrinz meinen besten Dank aussprechen.

ungehinderten Durchgang der primären $\alpha$-Partikeln ein Loch von 1.5 mm Durchmesser gestanzt wurde, konnte das vom Lichtschutz nicht vollkommen absorbierte Fluoreszenzlicht und eine eventuelle durchdringende Strahlung auf den Film auftreffen. Die Zahl der Schwärzungskörner an bestimmten Stellen des Films wurde bei den Vergleichsaufnahmen mit Hilfe eines Rasters mikroskopisch ausgezählt. Es ergab sich, daß man nach Abzug der durch Fluoreszenzlicht und durchdringende Strahlung hervorgerufenen Schwärzung die einzelnen Schwärzungskörner zwanglos als Wirkung langsamer $H$-Partikeln, deren Reichweite zur Bildung von Punktreihen aus mindestens drei Punkten nicht ausreichend ist, erklären kann, wenn man die Ausbeutezahlen, die von anderen Autoren* für die bei der Zertrümmerung des Kohlenstoffatoms emittierten $H$-Partikeln kleiner Geschwindigkeit gefunden wurden, in Rechnung setzt.

Andererseits kann man aus der Zahl der sicher diagnostizierten Punktreihen Aufschluß über die Minimalzahl der unter bestimmten Bedingungen zertrümmerten Kohlenstoffatome erhalten. Da die Ausbeute nur sehr approximativ berechenbar ist, wurde sie experimentell durch die $\alpha$-Strahlung eines Poloniumpräparates bekannter Stärke, das an Stelle des Substanzscheibchens angebracht wurde, bestimmt. (Die Primärstrahlenquelle wurde bei diesen Versuchen entfernt.) Die Zahl der an einer bestimmten Stelle des Films gezählten Punktreihen, dividiert durch die Zahl der allseitig emittierten $\alpha$-Partikeln des Präparates, ist ein Maß für die Sekundärausbeute, die an die betreffende Filmstelle gelangt. Es muß bemerkt werden, daß auch diese Ausbeuteberechnung nicht exakte Werte geben kann, sondern zu große Ausbeutekoeffizienten liefert, weil die Verhältnisse für $\alpha$-Partikeln und $H$-Partikeln aus zertrümmerten Atomen nicht ohne weiters miteinander vergleichbar sind**, da im ersteren Fall die Punktreihen wegen der kurzen Expositionszeit nicht oder nur unwesentlich durch Schwärzungspunkte anderer Herkunft gestört werden; dazu kommt noch, daß die enger aneinanderliegenden Körner in einer $\alpha$-Reihe diese besser hervortreten lassen, so daß ein Übersehen weniger leicht eintritt; schließlich wurde im Zusammenhang mit den Versuchen über natürliche $H$-Strahlen, wo die Störungen durch Fluoreszenzlicht, durchdringende Strahlung usw., wegen der größeren Entfernung des

---

* H. Pettersson l. c.

** Aus demselben Grunde dürfte es schwierig sein, die schöne Versuchsanordnung von Myssowsky und Tschishow (l. c.), die sich für $\alpha$-Partikeln so gut bewährt hat, den viel ungünstigeren Verhältnissen dieser Atomzertrümmerungsversuche anzupassen.

Präparates und der bestrahlten Schicht vom Film, bedeutend kleiner sind als bei den Zertrümmerungsversuchen, festgestellt, daß selbst $H$-Strahlen bis zu 2,8 cm Reichweite nicht immer als Punktreihen erfaßt werden können.

Die verschiedenen Versuche an Kohlenstoff ergaben durchschnittlich zwei bis drei deutlich erkennbare Punktreihen pro $10^6$ $\alpha$-Partikeln, Ausbeutezahlen, die aus den oben erwähnten Gründen viel zu niedrig sein müssen und bestenfalls Minimalwerte für $H$-Partikeln von mindestens 1,5 cm Restreichweite angeben.

Ein Vergleich mit den Versuchsdaten nach anderen Methoden* ist schwer durchführbar, da die $H$-Partikeln im vorliegenden Fall die Graphitschicht viel schräger durchsetzen (bis zu $80^0$ Neigung), so daß für gleiche Restreichweite der austretenden $H$-Partikel die emittierende Schichtdicke vielfach kleiner ist. Für Al als bestrahlte Substanz liegen die Verhältnisse günstiger, da hier sowohl die Gesamtausbeute an $H$-Strahlen größer ist und vor allem, da aus Al mehr schnelle $H$-Partikeln emittiert werden; doch können die Vorteile wegen der durch das stärkere Fluoreszenzlicht vermehrten Zahl von Einzelpunkten nicht ganz ausgenutzt werden, so daß auch wohl hier ein gewisser Bruchteil vorhandener Bahnspuren übersehen wird. Aus der Zahl der bei Aluminiumaufnahmen sicher vorhandenen Reihen konnte die Minimalausbeute an zertrümmerten Atomen zu etwa 10 pro $10^6$ $\alpha$-Partikeln berechnet werden, also zu etwa nur einem Drittel des von Schmidt** sowie Stetter*** aus einer 1 cm Luft äquivalenten Aluminiumfolie gefundenen Wertes, was für die geringe Ausbeute, die diese Anordnung liefert, spricht.

Daß auch für das Verhältnis $\frac{H \text{ aus Kohlenstoff}}{H \text{ aus Aluminium}}$ ein kleinerer Wert gefunden wird, als den übereinstimmenden, nach anderen Methoden durchgeführten Messungen entspricht****, war nicht anders zu erwarten und bestätigt die Tatsache, daß die photographische Methode langsame $H$-Partikeln, die ja bei der Zertrümmerung des Kohlenstoffatomes vorherrschend sind, nur zu einem geringen Prozentsatz registriert.

Zusammenfassend kann man sagen, daß sich die photographische Methode für quantitative Messungen auf dem Gebiet der Atomzertrümmerung

* H. Pettersson, l. c.

** E. A. W. Schmidt, Mitt. a. d. Ra.-Inst. Nr. 178, 385, 1925; ZS. f. Phys. 42, 721, 1927.

*** G. Stetter, ZS. f. Phys. 42, 741, 1927.

**** H. Pettersson, l. c., R. Holoubek, ZS. f. Phys. 42, 704, 1927; G. Stetter, ebenda 42, 741, 1927.



nicht gut eignet, da man 1., um die zur Charakterisierung der *H*-Partikeln nötigen Punktreihen zu erhalten, für schräge Inzidenz sorgen muß, was eine Beschränkung auf Anordnungen mit ungünstigen Ausbeuteverhältnissen zur Folge hat; 2. ist das Erkennen der Punktreihen durch Schwärzungspunkte anderer Herkunft, wie Lumineszenzlicht, durchdringende Strahlung usw., erschwert und 3. werden *H*-Strahlen von einer Restreichweite kleiner als 2,8 cm nur zu einem Teil, die von weniger als 1,5 cm überhaupt nicht als Punktreihen erfaßt. Beschränkt man sich auf den Nachweis der durch kurze *H*-Partikeln hervorgerufenen Einzelpunkte, so muß man, um zu einigermaßen verläßlichen Resultaten zu kommen, langwierige Versuchsserien zu wiederholten Malen ausführen.

Zum qualitativen Nachweis von *H*-Partikeln ist die photographische Methode hingegen besser geeignet, da bei Ausschluß von $\alpha$-Partikeln eine einzige sicher diagnostizierte Punktreihe als objektiver Beweis für das Vorhandensein einer *H*-Partikel gelten kann.

---

# Zur Kenntnis der Szintillationsmethode.

Von **Berta Karlik** und **Elisabeth Kara-Michailova** in Wien.

Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 22. Dezember 1927.)

**Es werden die für die Methodik der Szintillationszählungen maßgebenden Faktoren kurz besprochen und die Abhängigkeit der Szintillationshelligkeit von der Korngröße der Szintillationssubstanz einerseits, wie von der Masse und Geschwindigkeit der erzeugenden Teilchen andererseits durch Versuchsergebnisse erläutert. Messungen der Gesamtlumineszenz eines $\alpha$-bestrahlten Zinksulfidschirmes mittels einer Photozelle ergaben eine Proportionalität mit der Zahl der $\alpha$-Teilchen und bestätigten außerdem die an Einzelszintillationen gemachten Beobachtungen über den Zusammenhang zwischen Restreichweite und Helligkeit. Praktische Folgerungen für die Herstellung und Eichung von Szintillationsschirmen werden auf Grund dieser Resultate gezogen.**

Zu den wichtigsten Aufgaben der experimentellen Atomistik gehört die Beobachtung und Zählung von Einzelteilchen. Während man bei Messungen des Ionisationsstromes eines ganzen Strahlenbündels durch Rechnung mit Hilfe bekannter Konstanten auf die Zahl der im Strahl vorhandenen Einzelteilchen schließen kann, ist diese indirekte Meßmethode bei selten vorkommenden Teilchen nicht anwendbar. Man ist gezwungen, zu den eigentlichen Zählmethoden zu greifen. Es sind dies die auf elektrischen Wirkungen beruhenden Methoden des Spitzenzählers* sowie die in letzter Zeit von Greinacher** angegebene Methode der Verstärkung des Primärionenstroms eines Einzelteilchens, welcher dann entweder hörbar gemacht wird oder mit einem Galvanometer registriert werden kann. Die photographische Wirkung von Einzelteilchen (Bildung von diskreten Punktfolgen bei schräger Inzidenz der Strahlung in die Platte) ist sowohl für $\alpha$- als auch für H-Strahlen nachgewiesen worden***, eignet sich aber eher zum qualitativen Nachweis dieser Strahlen als zu quantitativen Zählungen. Die Methode der Nebelbahnspuren von Wilson**** kann ebenfalls als Zählmethode verwendet werden.

Am gebräuchlichsten ist aber wohl die Methode der Szintillationszählungen. Diese hat insbesondere in letzter Zeit an Interesse gewonnen, da sie auch bei Versuchen über den künstlich herbeigeführten Atomzerfall

---

* H. Geiger und E. Rutherford, Proc. Roy. Soc. **81**, 141, 1908; Phys. ZS. **10**, 1, 1909.

** H. Greinacher, ZS. f. Phys. **36**, 364, 1926. G. Ortner und G. Stetter, Phys. ZS. **28**, 70, 1927.

*** W. Michl, Wien. Ber. **121**, 1431, 1912; **123**, 1955, 1914. M. Blau, ZS. f. Phys. **34**, 285, 1925 u. dieses Heft, S. 751.

**** C. T. R. Wilson, Proc. Roy. Soc. **85**, 285, 1911.

weitgehende Verwendung fand. Es wurde daher kürzlich eine Reihe von Untersuchungen unternommen, die ein tieferes Eindringen in die Kenntnis des Szintillationsvorganges und dadurch eine Steigerung der Leistungsfähigkeit der Methode zum Ziele hatten. Darüber soll im folgenden zusammenfassend berichtet werden.

## I. Allgemeine Bemerkungen über die Methode.

Die Szintillationsmethode beruht auf der Eigenschaft einiger phosphoreszierender Substanzen, beim Auftreffen von $\alpha$- oder H-Strahlen mit einem punktförmigen, sehr kurz dauernden Aufleuchten zu reagieren, welche Erscheinung als Szintillation bezeichnet wurde*. Zur Beobachtung

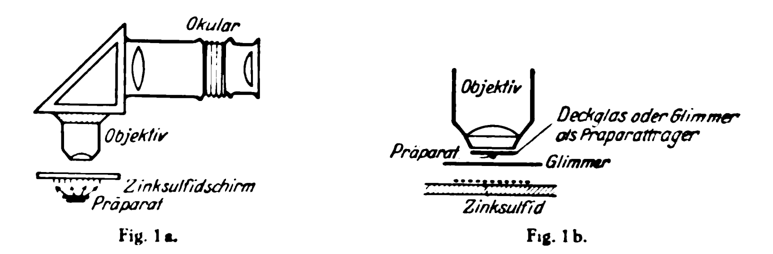



Fig. 1a. Fig. 1b.

der Szintillationen dient ein mäßig vergrößerndes Mikroskop (ungefähr 30 bis 80fach), oder eine Lupe, welche relativ zur Szintillationssubstanz und dem Präparat auf zweierlei Art angeordnet sein kann (Fig. 1a und b). Im Falle der Anordnung 1b (Beobachtung in Draufsicht) entfällt für das Szintillationslicht sowohl die absorbierende Wirkung des Glases als auch die optische Absorption im Schirmmaterial selbst, welche aber an und für sich gering ist**. Bei streifender Inzidenz der Strahlen wird die Bahn der $\alpha$-Teilchen als Streifen sichtbar***. Die Dauer des Leuchtens**** ist sehr kurz, etwa $10^{-4}$ sec.

a) Es ist klar, daß dieser Zählmethode eine gewisse Subjektivität nicht abzusprechen ist, welche bedingt wird durch die hohen Anforderungen an die Aufmerksamkeit und das Sehvermögen der Beobachter bezüglich

* W. Crookes, Proc. Roy. Soc. 71, 405; Elster u. Geitel, Phys. ZS. 4, 439, 1903.

** A. Guntz, Ann. d. chim. (10) 5, 190, 1926; B. Karlik, Mitt. a. d. Ra-Inst. Nr. 209, Wien. Ber. 136 [2a], 531, 1927; G. Berndt, Radioaktive Leuchtfarben, Braunschweig, Verlag Friedr. Vieweg & Sohn, 1920.

*** F. Herzfinkiel und L. Wertenstein, Journ. d. phys. et le Rad. 1, 146, 1920; H. Geiger und A. Werner, ZS. f. Phys. 8, 191, 1922.

**** A. B. Wood, Phil. Mag. 10, 427, 1905; F. Herzfinkiel und L. Wertenstein, Journ. d. phys. et le Rad. 2, 31, 1921.

Empfindlichkeit und Ausdauer. Diesen Nachteil sucht man durch Häufung des Beobachtungsmaterials zu kompensieren, oder man wendet dort, wo dies möglich ist, ein Doppelzählverfahren* an, wodurch der „persönliche Fehler" eliminiert werden kann. Letztgenanntes Verfahren ist aber nur bei Zählungen von Teilchen, welche gut sichtbare Szintillationen erregen, anwendbar**. Auf die physiologischen Momente, die bei Szintillationszählungen eine Rolle spielen (Dunkeladaption des Auges, Hintergrundsleuchten usw.), soll in dieser Arbeit nicht eingegangen werden (s. darüber H. Pettersson und G. Kirsch, l. c.).

Über das Verhalten verschiedener Zähler bei schwachen Szintillationen geben kürzlich gemachte Versuche einige interessante Hinweise***.

b) Als Zählmikroskope können verschiedene Typen Verwendung finden, je nach der zu erwartenden Zahl und der Energie der die Szintillationen hervorrufenden Teilchen. Bei geringer Teilchenzahl wird ein großes Gesichtsfeld zur unerläßlichen Bedingung, während Teilchen geringer Energie (welche äußerst lichtschwache Szintillationen geben) eine möglichst hohe, dabei aber physiologisch ausnutzbare Apertur des Mikroskops verlangen. Beide Forderungen sind gleichzeitig nur in gewissem Grade erfüllbar. Bei Untersuchungen auf dem Gebiete der H-Strahlen aus zertrümmerten Atomkernen treten aber nun beide Umstände ein. Man sieht in der Entwicklung der Methode daher auch zwei Richtungen vertreten: die eine (Cambridge), welche Miskroskope mit Gesichtsfeldern bis zu 80 $mm^2$ konstruiert hat, und die andere (Wien), die eine möglichst hohe numerische Apertur (bis n. a. = 0,80) mit einem dementsprechend verkleinerten Gesichtsfeld kombiniert****. Gegen ein allzu großes Gesichtsfeld sind auch aus Gründen der Sehtechnik wohlbegründete Bedenken angeführt worden†.

c) Unter den künstlich hergestellten Substanzen, welche sich zur Herstellung von Szintillationsschirmen eignen, sei besonders das durch eine geringe Beimengung von Kupfer (etwa $10^{-4}$ g pro Gramm Substanz) phosphoreszenzfähig gemachte Zinksulfid hervorgehoben. Das von diesem Material ausgesandte Szintillationslicht hat mit den durch optisches und

* H. Geiger und A. Werner, ZS. f. Phys. **21**, 187, 1923; J. Chadwick, Phil. Mag. **2**, 1056, 1926 (7).

** H. Pettersson und G. Kirsch, ZS. f. Phys. **42**, 641, 1927.

*** E. Kara-Michailova, Mitt. a. d. Ra-Inst. Nr. 204, Wien. Ber. **136** [2a], 357, 1927.

**** Betreffs einer dritten für die Verwendbarkeit des Miskroskops wesentlichen Bedingung (Durchmesser des austretenden Strahlenbündels ≦ Pupille des dunkeladaptierten Auges) vgl. Pettersson und Kirsch, l. c.

† H. Pettersson und G. Kirsch, l. c., s. auch diesbezüglich: „Atomzertrümmerung". Leipzig, Akad. Verlagsgesellschaft, 1924.

ultraviolettes Licht und Kathoden- und Kanalstrahlen erregten Leuchterscheinungen zwei Banden, mit einer mittleren Wellenlänge von 520 mμ im Grünen gemeinsam*. Dieser Spektralbereich fällt günstigerweise mit dem Empfindlichkeitsmaximum des menschlichen Auges zusammen, weshalb das Zinksulfid als Szintillationssubstanz besonders geeignet ist. Die Szintillationen sind außerdem in dieser Substanz groß und hell, daher leicht wahrnehmbar. Dünnschliffe aus manchen Mineralien (wie Willemit**) und manche Diamantsorten*** zeigen auch die Erscheinung der Szintillation, dieselbe ist hier aber bei weitem nicht so gut wahrnehmbar wie im Zinksulfid.

d) Zur Herstellung von Szintillationsschirmen wird die Leuchtsubstanz, welche meist als feinkristallines Pulver zur Verfügung steht, auf eine durchsichtige Unterlage (z. B. Glas oder Glimmer) in dünner, möglichst gleichmäßiger und lochfreier Schicht aufgetragen. Dies geschieht entweder durch Aufschlemmen in reinem Alkohol bzw. einer sehr verdünnten alkoholischen Lösung von Terpentinöl****, wobei jede Beanspruchung der Kristalle durch Druck sorgfältig vermieden werden muß (Druckzerstörung der Phosphore †), oder das Pulver wird auf die vorher mit einem Klebemittel (meistens wird eine sehr verdünnte Lösung von Kanadabalsam in Xylol verwendet) versehene Unterlage gestreut. Letztere Methode ist von Vorteil, wenn die Unterlage nicht eben ist, z. B. im Fall von gekrümmten Schirmen †† (zur Kompensation einer nicht genügend planen Abbildung des Gesichtsfelds im Zählmikroskop), oder wenn das Zinksulfid direkt an der Frontlinse des Mikroskops angebracht wird †††. Von uns wurde nur absoluter Alkohol verwendet und von anderen Beimengungen abgesehen, um eine etwaige störende Zusatzabsorption im Wege der α-Strahlen zum Zinksulfidkorn zu vermeiden. Auf Störungen dieser Art hat bereits I. Curie †††† hingewiesen. Die Benutzung von Lacken ist wohl meist die Ursache „natürlicher Szintillationen“ §.

---

* H. Herzfinkiel und L. Wertenstein, Journ. d. phys. et le Rad. **2**, 31, 1921; E. Marsden, Proc. Roy. Soc. l. c.

** H. Geiger und A. Werner, ZS. f. Phys. **8**, 191, 1922.

*** E. Regener, Berl. Ber. 1909, S. 948.

**** H. Geiger und A. Werner, l. c. Siehe auch The Svedberg, ZS. f. phys. Chem. **74**, 740, 1910.

† P. Lenard, Elster-Geitel-Festschrift, S. 669, 1915.

†† E. Rutherford und J. Chadwick, Proc. Phys. Soc. **36**, 417, 1924.

††† J. Chadwick, Phil. Mag. (7) **2**, 1056, 1926.

†††† I. Curie, Thèses, Paris 1925; Ann. de phys. **3**, 299, 1925.

§ H. Geiger und A. Werner, l. c. Siehe auch F. Hauer, Wien. Ber. **127**, 1, 1918.

Die Szintillationsschirme, sowie auch das Ausgangsmaterial, sind vor einer Einwirkung von $\beta$- und $\gamma$-Strahlen sowie vor Licht zu schützen, da eine längere Exposition verfärbend und gleichzeitig zerstörend auf den Phosphor wirkt*. Ebenso sind sie vor Feuchtigkeit (Zersetzung der Oberfläche) zu bewahren, am allermeisten aber vor radioaktiver Verseuchung. Alle Schirme müssen vor ihrer Verwendung unbedingt auf eine solche geprüft werden.

Die Auswahl des Schirmmaterials geschieht nach den in Abschnitt V zu besprechenden Grundsätzen.

## II. Faktoren, welche für die Erzeugung einer Szintillation maßgebend sind.

Größe und Helligkeit einer Szintillation sind, abgesehen von der Herstellungsweise des Schirmes, noch von mehreren Faktoren abhängig. Diese sind:

a) Masse und Geschwindigkeit der erzeugenden Partikel (bzw. deren Energie);

b) das Schirmmaterial selbst (d. h. seine Korngröße sowie Szintillationsfähigkeit).

Die Abhängigkeit der Szintillationseigenschaften von der Masse der sie erregenden Partikeln trat hervor bei den ersten Beobachtungen von H-Teilchen. Hierbei handelt es sich sowohl um sogenannte natürliche, nämlich durch Stoß von $\alpha$-Teilchen in Wasserstoff erzeugte H-Strahlen**, als auch um Wasserstoffkerne, welche durch schnelle $\alpha$-Teilchen aus den Kernen anderer Elemente herausgeschleudert worden waren***. Die H-Szintillationen erwiesen sich als bedeutend lichtschwächer und kleiner, verglichen mit den Szintillationen von schnellen $\alpha$-Teilchen, waren aber mit solchen langsamer $\alpha$-Strahlen vergleichbar. Spätere Versuche****, wobei die Szintillationen von $\alpha$-Strahlen bekannter Restreichweite mit H-Szintillationen direkt verglichen wurden, ergaben ein Helligkeitsverhältnis von etwa 3 : 1. Die verwendete Optik bestand aus einem Vergleichsokular von C. Reichert (Wien) in Verbindung mit zwei gleichen Holos Objektiven von Watson (London) mit numerischer Apertur = 0,45 (Fig. 2). Durch Verstellen des Stiftes *St* konnten gleichzeitig beliebig

* P. Lenard, Ann. d. Phys. **68**, 553, 1922.

** E. Marsden, Phil. Mag. (6) **27**, 824, 1914.

*** E. Rutherford, Phil. Mag. (6) **37**, 537, 1919.

**** E. Kara-Michailova und H. Pettersson, Wien. Ber. **133** [2a], 163, 1924, Mitt. a. d. Ra-Inst. Nr. 160.

große Partien der beiden Gesichtsfelder unter $O_1$ oder $O_2$ eingestellt werden, oder abwechselnd nach Wunsch eines der beiden Gesichtsfelder.

Das H-Strahlen liefernde Präparat befand sich zwischen den Polen eines Elektromagnets, dessen Feld die $\beta$-Strahlen der Primärstrahlenquelle (Radon mit seinen Folgeprodukten von etwa 30 mg Äquivalent in einer dünnwandigen Kapillare) von dem Schirm ablenkte. Beobachtet wurden „natürliche“ H-Strahlen aus Paraffin und aus Wasserstoff und auch solche, welche aus zertrümmerten Siliciumatomen einer radongefüllten Quarzkapillare oder

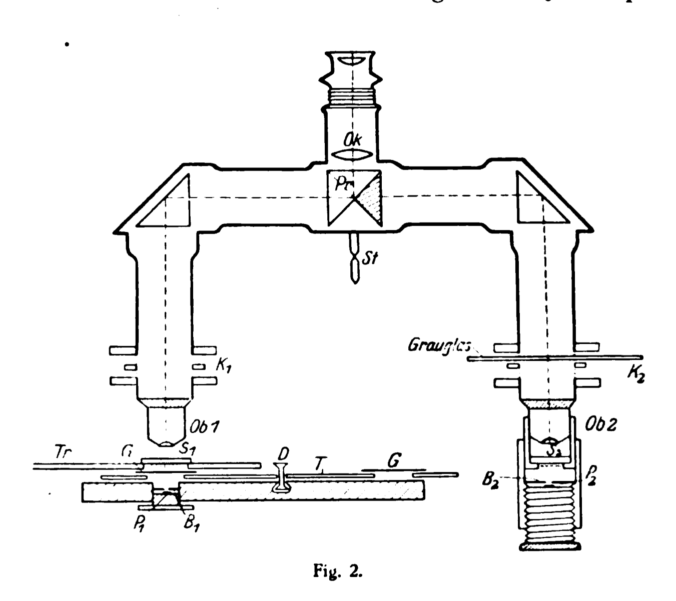



Fig. 2.

einem mit RaC-$\alpha$-Teilchen bestrahlten Quarzdünnschliff stammten. Der Helligkeitsvergleich wurde so bewerkstelligt, daß knapp oberhalb des Objektivs $O_2$ auf der Seite des Strahlers so lange Graugläser in den optischen Strahlengang eingesetzt wurden, bis bei einer bestimmten Absorptionsstufe die Helligkeit der $\alpha$-Szintillationen nahezu gleich wurde mit der von H-Strahlen. Die Absorption des Grauglases, welche vorher in einem Glanschen Spektrophotometer für den mittleren Wellenlängenbereich um 520 mμ bestimmt worden war, diente als Maß der relativen Helligkeit. Dieselben Resultate wurden erhalten, wenn man die Szintillationen beiderseits durch Einschieben von Grauglässern eben unsichtbar machte und dann den Quotienten aus den Absorptionen der Graugläser bildete. Es wurde aber hauptsächlich die erstgenannte Methode verwendet. Versuche, eine etwaige Abhängigkeit der Helligkeit von H-Szintillationen von der Strahlen-

geschwindigkeit (bzw. Reichweite) festzustellen, konnten damals aus technischen Gründen nicht durchgeführt werden. Eine solche Abhängigkeit wurde aber für $\alpha$-Strahlen qualitativ festgestellt. Es ergab sich (für das damals verwendete Zinksulfid) eine rasche Abnahme der Szintillationshelligkeit von einer Restreichweite von etwa 2 cm herab bis zum Reichweitenende, während schnellere Strahlen scheinbar Szintillationen konstanter Helligkeit erregten. Die Helligkeit der Szintillationen von $\alpha$-Teilchen mit nur 3 mm Restreichweite war angenähert gleich der von schnellen H-Teilchen. Spätere Versuche an $\alpha$-Szintillationen mit verschiedenen Proben von Zinksulfid sollen weiter unten besprochen werden.

Der Helligkeitsunterschied von $\alpha$- und H-Szintillationen wurde lange Zeit als unterscheidendes Merkmal für die Masse der beobachteten Teilchen benutzt. Im Falle, daß ein Gemisch von H-Teilchen und langsamen, H-ähnliche Szintillationen erregenden $\alpha$-Teilchen vorliegen sollte, konnte man die Zahl der letzteren angenähert ermitteln durch eine Erhöhung der Absorption um etwa 5 mm, wodurch die Zahl der H-Teilchen im Gegensatz zur Zahl der $\alpha$-Teilchen nicht wesentlich herabgesetzt wurde.

Es war naheliegend, zu untersuchen, ob nicht auch die Helligkeit von H-Szintillationen eine analoge Abnahme zeigt, und bei welcher Restreichweite des Teilchens diese eintritt. Versuche*, welche kürzlich unternommen wurden, zeigen, daß tatsächlich eine stete Helligkeitsabnahme mit abnehmender Restreichweite der Strahlen besteht (Fig. 3). Verwendet wurden H-Strahlen aus einer mit Paraffin ausgekleideten Radonkapillare, welche durch ein Magnetfeld in ein Geschwindigkeitsspektrum zerlegt wurden. Zum Vergleich dienten wieder $\alpha$-Szintillationen aus Polonium. Diese Versuche sollen mit stärkeren Strahlenquellen und größerer Dispersion der Anordnung (d. h. geringeren Geschwindigkeitsunterschieden im beobachteten Gesichtsfeld) fortgesetzt werden. Es soll dabei auch das Schirmmaterial verändert werden.

Die Frage nach dem Zusammenhang von Szintillationshelligkeit und Restreichweite des erzeugenden $\alpha$-Teilchens ist speziell für Zinksulfid an verschiedenen Fabrikaten und für verschiedene Korngrößen ein und desselben Zinksulfids untersucht worden**. Benutzt wurde die schon erwähnte Anordnung (Fig. 2) mit Vergleichsokular, nur wurden zwei Holoscopic-Objektive mit 0,70 numerischer Apertur und ein fünffach vergrößerndes Holos-Okular von Watson verwendet. Diese Kombination ist

* E. Kara-Michailova, Wien. Ber. **136** [2a], 357, 1927, Mitt. a. d. Ra-Inst. Nr. 204.

** B. Karlik, Mitt. a. d. Ra-Inst. Nr. 209, Wien. Ber. **136** [2a], 531, 1927.

bei weitem lichtstärker als die früher benutzte. Unter dem einen Objektive, $O_1$, befand sich der $\alpha$-Strahler $P_1$, über dem eine Glimmertrommel $T$ spielte, so daß die Reichweite der Teilchen beliebig abgekürzt werden konnte. Unter dem anderen Objektiv, $O_2$, war ebenfalls ein Poloniumpräparat befestigt, dessen Teilchen auf konstanter Reichweite gehalten wurden. Die Schirme $S_1$ und $S_2$ waren aus demselben Material und derselben Fraktion hergestellt und gaben bei gleicher Restreichweite der Strahlen gleich helle und große Szintillationen. Die Helligkeit der Szintillationen unter $O_1$ wird nun in Prozenten der Vergleichshelligkeit ($\alpha$-Szintillationen unter $O_2$) durch Einschieben von Graugläsern bei $K_2$ ausgedrückt. Die Versuche ergaben einen ausgeprägten Einfluß der Korntiefe auf den Verlauf der Kurven, die den Zusammenhang zwischen der Szintillationshelligkeit und der Restreichweite des erzeugenden $\alpha$-Teilchens darstellen.

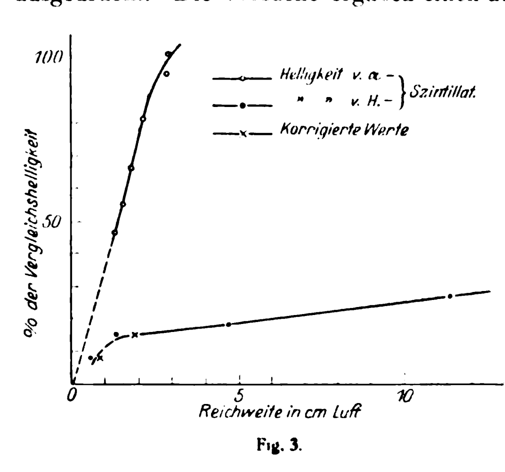



Fig. 3.

Bei gut szintillierendem Material wird dieser Zusammenhang in großen Kristallkörnern (ungefähr 29 $\mu$ Korntiefe oder in Luftäquivalent = 5,5 cm*) durch Kurve 1 (Fig. 4) dargestellt. Dieselbe ist zum Teil mit $\alpha$-Teilchen aus Polonium, zum Teil mit solchen aus Ra C aufgenommen. Berechnet man auf Grund der Geigerschen Formel die Energieabgabe des $\alpha$-Teilchens in dem Intervall von 29 $\mu$ Zinksulfid für verschiedene Anfangsgeschwindigkeiten (Restreichweiten), so ergibt sich die gestrichelte Kurve. Die weniger befriedigende Übereinstimmung für Restreichweiten größer als 5,5 cm Luft erklärt sich vor allem aus der Inhomogenität an Korngröße in dem Zinksulfidmaterial. Die beobachtete Kurve stellt hier einen Mittelwert aus der ganzen Reihe von Kurven für die individuellen Korngrößen dar**. Eine mit einem anderen Zinksulfid von kleinerer Korntiefe (hergestellt durch Zerpulvern von grobkörnigem Zinksulfid und Regeneration seines Leuchtvermögens durch Glühen im elektrischen

* E. Rutherford findet für 1 $\mu$ Zinksulfid = 1,88 mm Luft. Proc. Roy. Soc. 83, 561, 1910.

** Die mittlere Korntiefe wurde im Mikroskop mikrometrisch bestimmt.

Ofen) aufgenommene Kurve ist in Fig. 5 wiedergegeben. Die berechnete Kurve für die Energieabgabe:

$$\Delta E = R^{\frac{2}{3}} - (R - a)^{\frac{2}{3}}$$

($R$ = Restreichweite des $\alpha$-Teilchens, $a$ = mittleres Luftäquivalent des Kristalls), zeigt wieder eine angenäherte Übereinstimmung mit der experimentellen Helligkeitskurve. Die Übereinstimmung wird eine bessere,

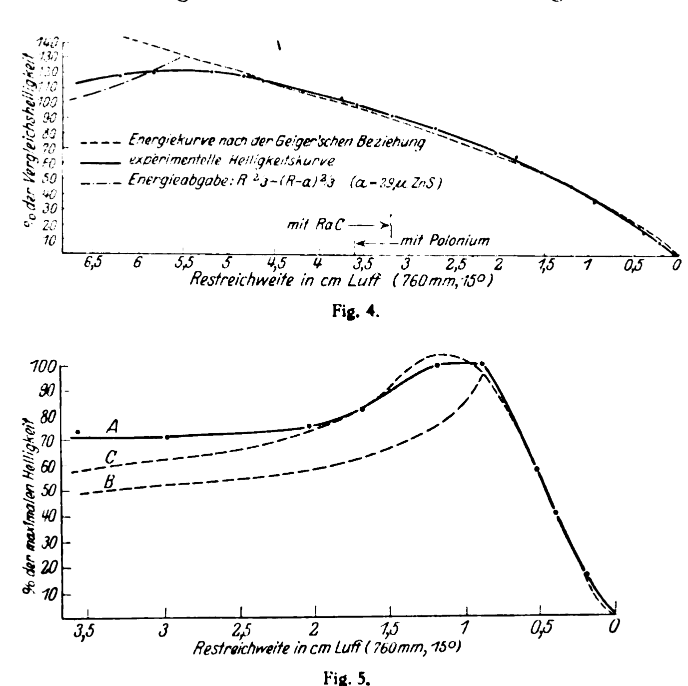



Fig. 4.

Fig. 5.

wenn man statt der aus der Geigerschen Formel berechneten Energieabgabe eine experimentell aufgenommene Ionisationskurve über das dem Luftäquivalent des Zinksulfidkristalls entsprechende Intervall mechanisch integriert*. Die bessere Übereinstimmung dieser Kurve, speziell im Gebiet des Maximums, mit der Helligkeitskurve beruht darauf, daß für $R - a < 0{,}4$ cm Luft die Geigersche Beziehung nur mehr in erster Näherung gilt**. Für große Restreichweiten hingegen besteht Proportionalität zwischen dem Integral über das Ionisationsvermögen und der

* Es wurde hierzu eine von I. Curie aufgenommene Ionisationskurve von Polonium benutzt. Ann. de phys. **3**, 299, 1925.

** P. M. S. Blackett, Proc. Roy. Soc. **103**, 62, 1923.

Energie nach Geiger*, was mit den Beobachtungen an den großen Zinksulfidkristallen übereinstimmt. Es besteht also zwischen der Szintillationshelligkeit und der Energieabgabe im Korn (bzw. den durch Ionisation im festen Körper erzeugten Ionen) ein enger Zusammenhang. Dies ist auch in Übereinstimmung mit den Annahmen, welche E. Rutherford** seiner Theorie der Abklingung der durch radioaktive Bestrahlung im Zinksulfid hervorgerufenen Lumineszenz zugrunde legt und welche nicht nur für $\alpha$-Strahlen, sondern auch für Kanalstrahlen*** gute Übereinstimmung mit dem Experiment ergibt.

Einige wenige Proben von Zinksulfid, welche sich durch geringe Szintillationsfähigkeit auszeichneten, ergaben aber einen von dem ge-

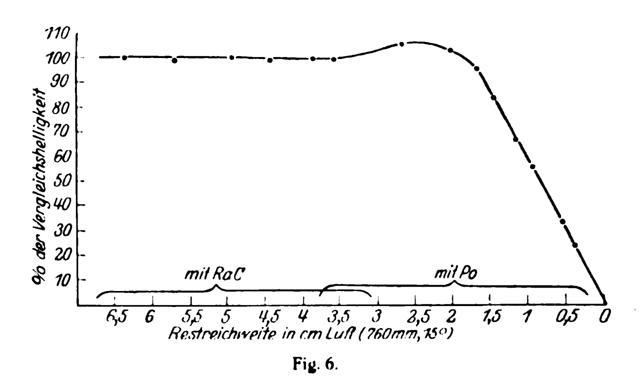



Fig. 6.

schilderten prinzipiell verschiedenen Verlauf (Fig. 6). Mit zunehmender Teilchengeschwindigkeit (von $R = 0$ an gerechnet) findet eine lineare Zunahme der Szintillationshelligkeit statt bis zu dem Punkt, der dem Luftäquivalent des Kornes entspricht; von da an bleibt die Szintillationshelligkeit konstant (sie erreicht einen Sattwert) sogar bis zu Anfangsgeschwindigkeiten von $1{,}92 \cdot 10^9$ cm pro Sekunde ($\alpha$-Teilchen von RaC').

## III. Theoretische Bemerkungen.

Die Abhängigkeit der Szintillationshelligkeit von der Restreichweite, wie sie bei gut szintillierendem Zinksulfid gefunden wird (Proportionalität mit der Energie bei großen Körnern bzw. mit dem Integral über das Ionisationsvermögen im entsprechenden Intervall bei kleinen

* T. S. Taylor, Phil. Mag. **21**, 571, 1910. R. W. Gurney, Proc. Roy. Soc. **107**, 332, 1925.

** E. Rutherford, Proc. Roy. Soc. **83**, 561, 1910.

*** G. Berndt, ZS. f. Phys. **1**, 42, 1920.



Körnern), legt die Annahme nahe, daß der Szintillationsvorgang in einer momentanen Rekombination der durch das $\alpha$-Teilchen längs seiner Bahn ionisierten Zentren besteht. Für die Kurven, die einen Sattwert aufweisen, läßt sich aber nach dieser Auffassung nicht ohne weiteres eine Erklärung finden: man müßte spezielle und noch unbegründete Annahmen über den Szintillationsmechanismus machen, um diese Helligkeitsabhängigkeit der naheliegenden Auffassung einer einfachen Ionisation der Zentren einzuordnen. Solange man nämlich von einer gleichmäßigen Verteilung der Zentren im Zinksulfid und einer Unabhängigkeit derselben voneinander ausgeht, ist man genötigt, auch im schlecht szintillierenden Zinksulfid Proportionalität der Helligkeit mit der bei der jeweiligen Restreichweite im Zinksulfid erzeugten Anzahl von Ionen zu fordern, da in jedem Bahnstück die ionisierten Zentren einen festen Bruchteil der Gesamtionenzahl ausmachen werden*. Dies ist aber gleichbedeutend mit einer Abnahme der Helligkeit mit steigender Restreichweite, sobald das ganze Korn durchsetzt wird, da dann der „Kopf“ der Bahn, das Maximum der Ionisation, nicht mehr ins Zinksulfid fällt, wenn man für die Ionisationswirkung die Braggsche Kurve zugrunde legt, wozu wieder die Beobachtungen an den guten Szintillationssubstanzen eine Berechtigung geben.

Eine verhältnismäßig einfache Erklärung aber bietet sich für das Auftreten sowohl von Maximumskurven als auch von Sattwerten, wenn man folgende Annahme über den Szintillationsvorgang macht: das Zinksulfid besitzt Zentren, welche sich schon in erregtem Zustand befinden. Die zu ihrer Rekombination nötigen Elektronen (Ionen) werden durch die vom $\alpha$-Teilchen im Zinksulfid hervorgebrachte Ionisation geliefert. Ist nun die Zahl der Zentren in dem Umkreis, der für die Wirkung der vom $\alpha$-Teilchen erzeugten Elektronen überhaupt in Betracht kommt, kleiner als die zur Verfügung stehende Menge von Ionen, so werden alle in diesem Umkreis liegenden Zentren rekombiniert, ihre Zahl wird proportional dem im Zinksulfid durchsetzten Wege des $\alpha$-Teilchens sein — proportional also dessen Restreichweite bis zur vollständigen Durchsetzung des Kornes. Von da an aber bleibt die Zahl der zur Rekombination gelangenden Zentren, also auch die Szintillationshelligkeit, konstant. Es lassen sich einige Tatsachen anführen, die diese Auffassung stützen.

* Wie groß dieser Bruchteil ist, hängt ab von der Konzentration der Zentren und von dem Verhältnis des Wirkungsquerschnitts des $\alpha$-Teilchens auf Zentren zu dem auf gewöhnliche Zinksulfidmoleküle.



Es folgt vor allem aus der geschilderten Vorstellung, daß ein einmal getroffenes Zentrum nicht mehr emissionsfähig ist. E. Rutherford* erhält nun unter der letzten Annahme eine gute quantitative Darstellung der Ermüdungserscheinungen, wie sie von E. Marsden** (leider nicht mit reiner $\alpha$-Strahlung, sondern unter Mitwirkung von $\beta$- und $\gamma$-Strahlen) experimentell verfolgt und kürzlich durch Versuche von J. W. Walsh ergänzt*** wurden. Nun geht Rutherford von einem Dissoziationsprozeß aus. Nach diesem ist aber eigentlich nicht ohne weiteres einzusehen, warum ein wieder rekombiniertes Zentrum nicht durch ein späteres $\alpha$-Teilchen wieder ionisiert werden sollte, da es nach den heutigen Vorstellungen über Lichtemission schwer fällt, anzunehmen, daß es zu einer Rekombination überhaupt nicht kommt. Diese Annahme allerdings machte Rutherford seinerzeit, um die Unmöglichkeit der Wiederholung des Prozesses zu erklären. Die Ermüdungserscheinungen würden also eigentlich zwangloser durch die Vorstellung einer reinen Rekombination als durch die Dissoziationsannahme erklärt.

Ferner wurde vielfach die Beobachtung gemacht, daß gute Szintillationssubstanzen auch schöne Triboluminescenz zeigen. Diese Tatsache führte Geiger und Werner**** u. a. dahin, die Szintillation als Triboluminescenz anzusprechen. Daß es sich aber im Falle der Szintillation nicht schlechthin um eine Triboluminescenzerscheinung im Sinne Lenards handelt †, wird durch den geschilderten Zusammenhang mit der Ionisation, den die besprochenen Versuche zeigten, dargetan. Die beobachtete Übereinstimmung von Szintillationssubstanzen mit Substanzen, die schöne Triboluminescenz zeigen, könnte aber vielleicht als ein Hinweis gedeutet werden, daß für die Szintillation ähnliche Zentren in Betracht kommen wie für die Erscheinung der Triboluminescenz. Diese sind aber nach den Untersuchungen von K. Imhof †† bereits während der Kristallisation in den Anregungszustand versetzt worden und bedürfen zur Emission lediglich einer Auslösung, würden also der Szintillation als reinem Rekombinationsvorgang sehr gut entsprechen. Es kann sich aber natürlich auch um auf andere Art erregte Zentren handeln. Es müßte sich nur jedenfalls der Erregungszustand, in dem sich die szintillationsfähigen Zentren befinden,

* E. Rutherford, Proc. Roy. Soc. **83**, 561, 1910.
** E. Marsden, ebenda, S. 548.
*** J. W. Walsh, Proc. Phys. Soc. London **39**, 318, 1927.
**** H. Geiger und A. Werner, l. c.
† R. Tomaschek, Ann. d. Phys. **65**, 189, 1921.
†† K. Imhof, Phys. ZS. **18**, 374, 1917.

von dem durch Belichtung hervorgerufenen unterscheiden, denn Rotbelichtung hat nach E. Marsden* und eigenen Beobachtungen keinen wesentlichen Einfluß auf die Szintillationsfähigkeit. Bemerkenswert ist auch die Tatsache, daß sich durch radioaktive Bestrahlung ermüdete Substanzen durch Neukristallisation wieder regenerieren lassen.

Das vorliegende Beobachtungsmaterial ist aber natürlich noch weitaus nicht hinreichend, um irgendwelche endgültige Schlüsse zu gestatten. Es handelt sich bis jetzt lediglich um einige Hinweise für weitere Untersuchungen. Eine nähere Kenntnis des Szintillationsmechanismus könnte demnach vielleicht gewonnen werden durch systematische Versuche, welche den Einfluß von Belichtung und Temperaturänderung auf die Szintillationsfähigkeit und Ermüdungserscheinungen und ähnliches behandeln. Solche Versuche sind im Gange.

## IV. Beobachtungen der $\alpha$-Lumineszenz.

Die Beobachtungen an Einzelszintillationen werden im allgemeinen gestützt durch Versuche über das Gesamtleuchten. Während an Einzelszintillationen von H-Strahlen noch nicht definitiv der Nachweis erbracht werden konnte, daß bei der Erregung der Szintillation die Energieabgabe des H-Teilchens beim Durchgang durch das Zinksulfid maßgebend ist, konnte E. Rüchardt** schon vor längerer Zeit nachweisen, daß das von Wasserstoffkanalstrahlen in einem Sr-Bi-Sulfidphosphor hervorgerufene Leuchten proportional der Energie der Teilchen ist. Diese Lumineszenz ist nachgewiesenermaßen auch proportional der Teilchenzahl und unabhängig vom Ladungszustand der Partikel***. Da schnelle H-Strahlen nicht in so großer Menge und dabei von homogener Geschwindigkeit zur Zeit erzeugt werden können, wurden analoge Versuche mit reinen $\alpha$-Strahlen aus Polonium, also ohne merkliche Komplikation durch $\beta$- und $\gamma$-Strahlen ausgeführt****. Die Helligkeitsabnahme des in einem Zinksulfidschirm durch die $\alpha$-Strahlen hervorgerufenen Leuchtens mit abnehmender Restreichweite der $\alpha$-Strahlen wurde im Bereich von 2 bis 0 cm Restreichweite (also Geschwindigkeit kleiner als $10^9$ cm pro Sek.) proportional der Energie der Teilchen gefunden. Die Tiefe der ver-

* E. Marsden, l. c.; vgl. auch Beilby, Proc. Roy. Soc. 74, 506, 1905.

** E. Rüchardt, Ann. 48, 838, 1915.

*** Letzteres gilt auch für die Szintillation und ist leicht verständlich, wenn man bedenkt, daß dem Teilchen bei seinem Durchgang durch das Zinksulfid oftmals Gelegenheit gegeben wird, sich umzuladen.

**** Diese Versuche werden in den Wien. Ber. im einzelnen mitgeteilt.



wendeten Zinksulfidkörner war größer als die Restreichweite der benutzten Strahlung, so daß Proportionalität mit der Energie schlechthin zu erwarten war. Die Helligkeitsabnahme wurde mittels einer Photozelle (Rubidiumbeschlag) und Wulfelektrometer bestimmt. Diese Versuche sind frei von der Subjektivität, welche den Versuchen an Einzelszintillationen anhaften, bedeuten also eine wertvolle Bestätigung der an Einzelszintillationen erhaltenen Resultate. Es sollen noch Versuche mit kleinkörnigem Zinksulfid gemacht werden, müssen aber bis zur Beschaffung eines sehr starken Poloniumpräparates vertagt werden. Mit derselben Anordnung gelang es auch, analog den Kanalstrahlenversuchen Rücbardts, zu zeigen, daß jedenfalls bis zu einer auffallenden Teilchenzahl von $2 \cdot 10^6$ Teilchen pro $cm^2$ und Sekunde das Leuchten proportional der Zahl der $\alpha$-Teilchen ist. Ebenso fand G. Berndt* bei Leuchtfarben Proportionalität zwischen Lumineszenz und Ra-Gehalt.

## V. Über die Prüfung von Zählschirmen.

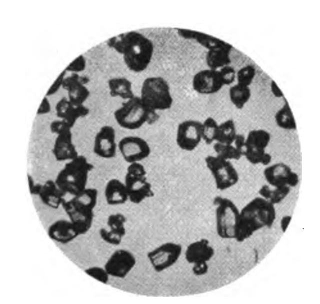
Die im vorigen beschriebenen Erfahrungen ermöglichen es, unter den jeweils zur Verfügung stehenden Szintillationssubstanzen das für die Herstellung von Szintillationsschirmen günstigste Material auszuwählen. Eine vorhergehende Betrachtung der verschiedenen noch unfraktionierten Proben im Mikroskop gibt ein Urteil über die Kristallform ** sowie über die Verteilung der Korngrößen in den Proben — was die weitere Behandlungsweise (Fraktionieren usw.) entscheidet. Eine vergleichende Beobachtung der Szintillationsfähigkeit der einzelnen Proben gegen eine gewählte Standardprobe im Vergleichsokular entscheidet darüber, welches Material zur Verwendung gelangen soll. Am geeignetsten ist natürlich dasjenige, welches gute Szintillationsfähigkeit mit einer weitaus vorwiegenden Korngröße, deren Tiefe nicht viel größer als die maximale Reichweite der zu zählenden Strahlen ist, vereint. Homogenität an Korngröße muß deshalb gefordert werden, weil einerseits die Herstellung der Schirme dadurch technisch erleichtert wird ***, andererseits sie aber auch von wesentlichem Einfluß ist auf die gleichmäßige Helligkeitsverteilung der Szintillationen (siehe weiter unten die Besprechung der optischen Absorptionskurven).

* G. Berndt, Radioaktive Leuchtfarben, Sammlung Vieweg Nr. 47.

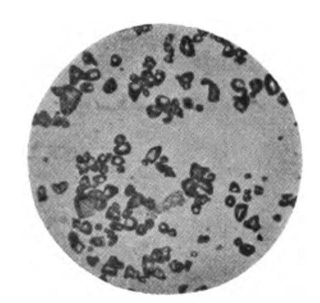
** Über den Einfluß der Kristallform auf das Leuchtvermögen siehe E. Tiede und A. Schleede, ZS. f. Elektrochem. **29**, 304, 1923, sowie A. Guntz, Ann. de chim. (10) **5**, 171, 1926.

*** H. Geiger und A. Werner, l. c.

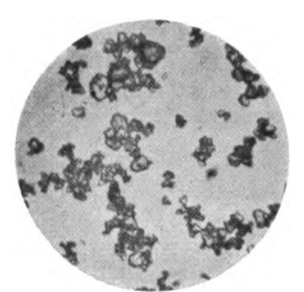
Diese Probe wird nun trocken fraktioniert, indem man sie auf eine sorgfältig gereinigte und getrocknete Glasplatte streut, letztere etwas schief hält und leicht darauf klopft. Dabei fallen die wenigen groben Körner ab, auf der Platte bleiben Kristalle mittlerer und kleinerer Größe. Bei einem halbwegs homogenen Zinksulfid genügt mehrmaliges Trockenfraktionieren (vgl. die Figur von mittleren und kleinen „De Haën"). Bei Substanzen, welche verschiedenartige Kristalle enthalten, die sich



Mittleres „De Haën".



Kleines „De Haën"



„Guntz 85."

Fig. 7.

durch Trockenfraktionieren nicht trennen lassen (siehe „Guntz 85") *, muß man das Pulver in Alkohol aufschlemmen, um eine homogene Fraktion zu erhalten Aus der nochmals im Mikroskop auf Homogenität geprüften Fraktion stellt man durch Aufschlemmen in Alkohol in der schon bekannten Weise den Szintillationsschirm her. Die fertigen Schirme werden dann im Vergleichsmikroskop einer nochmaligen Prüfung ihrer Szintillationsfähigkeit unterzogen, und zwar:

1. Durch Vergleich der Szintillationshelligkeit gegenüber einem Standardschirm und Aufnahme einer Restreichweite-Helligkeitskurve.

* Das Material zeigt vorwiegend plättchenförmige Kristalle mit eingestreuten prismatischen.

bei weitem lichtstärker als die früher benutzte. Unter dem einen Objektive, $O_1$, befand sich der $\alpha$-Strahler $P_1$, über dem eine Glimmertrommel $T$ spielte, so daß die Reichweite der Teilchen beliebig abgekürzt werden konnte. Unter dem anderen Objektiv, $O_2$, war ebenfalls ein Poloniumpräparat befestigt, dessen Teilchen auf konstanter Reichweite gehalten wurden. Die Schirme $S_1$ und $S_2$ waren aus demselben Material und derselben Fraktion hergestellt und gaben bei gleicher Restreichweite der Strahlen gleich helle und große Szintillationen. Die Helligkeit der Szintillationen unter $O_1$ wird nun in Prozenten der Vergleichshelligkeit ($\alpha$-Szintillationen unter $O_2$) durch Einschieben von Graugläsern bei $K_2$ ausgedrückt. Die Versuche ergaben einen ausgeprägten Einfluß der Korntiefe auf den Verlauf der Kurven, die den Zusammenhang zwischen der Szintillationshelligkeit und der Restreichweite des erzeugenden $\alpha$-Teilchens darstellen.

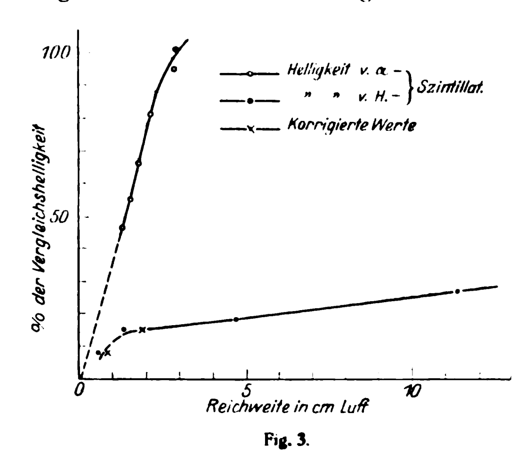



Fig. 3.

Bei gut szintillierendem Material wird dieser Zusammenhang in großen Kristallkörnern (ungefähr 29 $\mu$ Korntiefe oder in Luftäquivalent = 5,5 cm*) durch Kurve 1 (Fig. 4) dargestellt. Dieselbe ist zum Teil mit $\alpha$-Teilchen aus Polonium, zum Teil mit solchen aus Ra C aufgenommen. Berechnet man auf Grund der Geigerschen Formel die Energieabgabe des $\alpha$-Teilchens in dem Intervall von 29 $\mu$ Zinksulfid für verschiedene Anfangsgeschwindigkeiten (Restreichweiten), so ergibt sich die gestrichelte Kurve. Die weniger befriedigende Übereinstimmung für Restreichweiten größer als 5,5 cm Luft erklärt sich vor allem aus der Inhomogenität an Korngröße in dem Zinksulfidmaterial. Die beobachtete Kurve stellt hier einen Mittelwert aus der ganzen Reihe von Kurven für die individuellen Korngrößen dar**. Eine mit einem anderen Zinksulfid von kleinerer Korntiefe (hergestellt durch Zerpulvern von grobkörnigem Zinksulfid und Regeneration seines Leuchtvermögens durch Glühen im elektrischen

* E. Rutherford findet für 1 $\mu$ Zinksulfid = 1,88 mm Luft. Proc. Roy. Soc. 83, 561, 1910.

** Die mittlere Korntiefe wurde im Mikroskop mikrometrisch bestimmt.

Ofen) aufgenommene Kurve ist in Fig. 5 wiedergegeben. Die berechnete Kurve für die Energieabgabe:

$$\Delta E = R^{\frac{2}{3}} - (R - a)^{\frac{2}{3}}$$

($R$ = Restreichweite des $\alpha$-Teilchens, $a$ = mittleres Luftäquivalent des Kristalls), zeigt wieder eine angenäherte Übereinstimmung mit der experimentellen Helligkeitskurve. Die Übereinstimmung wird eine bessere,

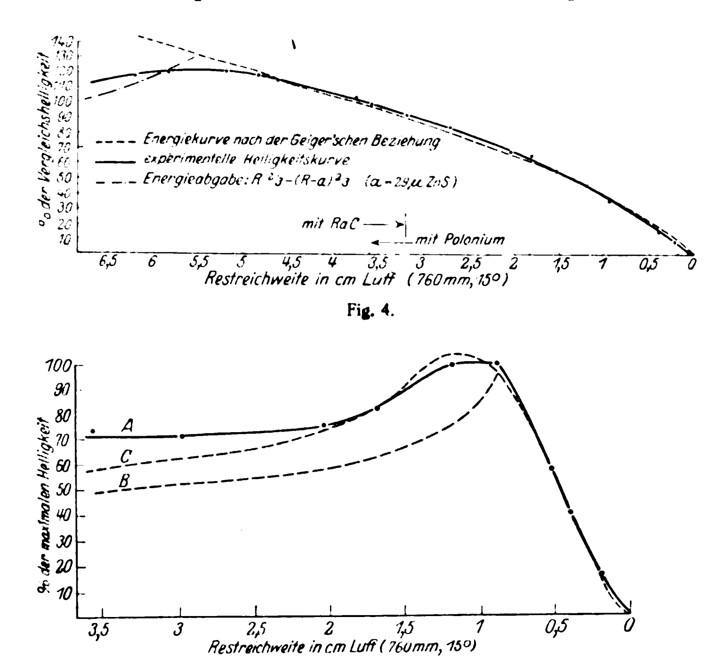



Fig. 4.

Fig. 5.

wenn man statt der aus der Geigerschen Formel berechneten Energieabgabe eine experimentell aufgenommene Ionisationskurve über das dem Luftäquivalent des Zinksulfidkristalls entsprechende Intervall mechanisch integriert*. Die bessere Übereinstimmung dieser Kurve, speziell im Gebiet des Maximums, mit der Helligkeitskurve beruht darauf, daß für $R - a < 0{,}4$ cm Luft die Geigersche Beziehung nur mehr in erster Näherung gilt**. Für große Restreichweiten hingegen besteht Proportionalität zwischen dem Integral über das Ionisationsvermögen und der

* Es wurde hierzu eine von I. Curie aufgenommene Ionisationskurve von Polonium benutzt. Ann. de phys. **3**, 299, 1925.

** P. M. S. Blackett, Proc. Roy. Soc. **103**, 62, 1923.

Energie nach Geiger*, was mit den Beobachtungen an den großen Zinksulfidkristallen übereinstimmt. Es besteht also zwischen der Szintillationshelligkeit und der Energieabgabe im Korn (bzw. den durch Ionisation im festen Körper erzeugten Ionen) ein enger Zusammenhang. Dies ist auch in Übereinstimmung mit den Annahmen, welche E. Rutherford** seiner Theorie der Abklingung der durch radioaktive Bestrahlung im Zinksulfid hervorgerufenen Lumineszenz zugrunde legt und welche nicht nur für $\alpha$-Strahlen, sondern auch für Kanalstrahlen*** gute Übereinstimmung mit dem Experiment ergibt.

Einige wenige Proben von Zinksulfid, welche sich durch geringe Szintillationsfähigkeit auszeichneten, ergaben aber einen von dem ge-

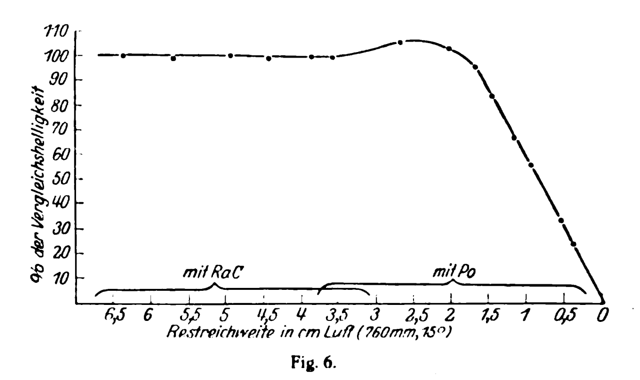



Fig. 6.

schilderten prinzipiell verschiedenen Verlauf (Fig. 6). Mit zunehmender Teilchengeschwindigkeit (von $R = 0$ an gerechnet) findet eine lineare Zunahme der Szintillationshelligkeit statt bis zu dem Punkt, der dem Luftäquivalent des Kornes entspricht; von da an bleibt die Szintillationshelligkeit konstant (sie erreicht einen Sattwert) sogar bis zu Anfangsgeschwindigkeiten von $1{,}92 \cdot 10^9$ cm pro Sekunde ($\alpha$-Teilchen von RaC).

## III. Theoretische Bemerkungen.

Die Abhängigkeit der Szintillationshelligkeit von der Restreichweite, wie sie bei gut szintillierendem Zinksulfid gefunden wird (Proportionalität mit der Energie bei großen Körnern bzw. mit dem Integral über das Ionisationsvermögen im entsprechenden Intervall bei kleinen

* T. S. Taylor, Phil. Mag. **21**, 571, 1910. R. W. Gurney, Proc. Roy. Soc. **107**, 332, 1925.

** E. Rutherford, Proc. Roy. Soc. **83**, 561, 1910.

*** G. Berndt, ZS. f. Phys. **1**, 42, 1920.



Körnern), legt die Annahme nahe, daß der Szintillationsvorgang in einer momentanen Rekombination der durch das $\alpha$-Teilchen längs seiner Bahn ionisierten Zentren besteht. Für die Kurven, die einen Sattwert aufweisen, läßt sich aber nach dieser Auffassung nicht ohne weiteres eine Erklärung finden: man müßte spezielle und noch unbegründete Annahmen über den Szintillationsmechanismus machen, um diese Helligkeitsabhängigkeit der naheliegenden Auffassung einer einfachen Ionisation der Zentren einzuordnen. Solange man nämlich von einer gleichmäßigen Verteilung der Zentren im Zinksulfid und einer Unabhängigkeit derselben voneinander ausgeht, ist man genötigt, auch im schlecht szintillierenden Zinksulfid Proportionalität der Helligkeit mit der bei der jeweiligen Restreichweite im Zinksulfid erzeugten Anzahl von Ionen zu fordern, da in jedem Bahnstück die ionisierten Zentren einen festen Bruchteil der Gesamtionenzahl ausmachen werden*. Dies ist aber gleichbedeutend mit einer Abnahme der Helligkeit mit steigender Restreichweite, sobald das ganze Korn durchsetzt wird, da dann der „Kopf" der Bahn, das Maximum der Ionisation, nicht mehr ins Zinksulfid fällt, wenn man für die Ionisationswirkung die Braggsche Kurve zugrunde legt, wozu wieder die Beobachtungen an den guten Szintillationssubstanzen eine Berechtigung geben.

Eine verhältnismäßig einfache Erklärung aber bietet sich für das Auftreten sowohl von Maximumskurven als auch von Sattwerten, wenn man folgende Annahme über den Szintillationsvorgang macht: das Zinksulfid besitzt Zentren, welche sich schon in erregtem Zustand befinden. Die zu ihrer Rekombination nötigen Elektronen (Ionen) werden durch die vom $\alpha$-Teilchen im Zinksulfid hervorgebrachte Ionisation geliefert. Ist nun die Zahl der Zentren in dem Umkreis, der für die Wirkung der vom $\alpha$-Teilchen erzeugten Elektronen überhaupt in Betracht kommt, kleiner als die zur Verfügung stehende Menge von Ionen, so werden alle in diesem Umkreis liegenden Zentren rekombiniert, ihre Zahl wird proportional dem im Zinksulfid durchsetzten Wege des $\alpha$-Teilchens sein — proportional also dessen Restreichweite bis zur vollständigen Durchsetzung des Kornes. Von da an aber bleibt die Zahl der zur Rekombination gelangenden Zentren, also auch die Szintillationshelligkeit, konstant. Es lassen sich einige Tatsachen anführen, die diese Auffassung stützen.

* Wie groß dieser Bruchteil ist, hängt ab von der Konzentration der Zentren und von dem Verhältnis des Wirkungsquerschnitts des $\alpha$-Teilchens auf Zentren zu dem auf gewöhnliche Zinksulfidmoleküle.



Es folgt vor allem aus der geschilderten Vorstellung, daß ein einmal getroffenes Zentrum nicht mehr emissionsfähig ist. E. Rutherford* erhält nun unter der letzten Annahme eine gute quantitative Darstellung der Ermüdungserscheinungen, wie sie von E. Marsden** (leider nicht mit reiner $\alpha$-Strahlung, sondern unter Mitwirkung von $\beta$- und $\gamma$-Strahlen) experimentell verfolgt und kürzlich durch Versuche von J. W. Walsh ergänzt*** wurden. Nun geht Rutherford von einem Dissoziationsprozeß aus. Nach diesem ist aber eigentlich nicht ohne weiteres einzusehen, warum ein wieder rekombiniertes Zentrum nicht durch ein späteres $\alpha$-Teilchen wieder ionisiert werden sollte, da es nach den heutigen Vorstellungen über Lichtemission schwer fällt, anzunehmen, daß es zu einer Rekombination überhaupt nicht kommt. Diese Annahme allerdings machte Rutherford seinerzeit, um die Unmöglichkeit der Wiederholung des Prozesses zu erklären. Die Ermüdungserscheinungen würden also eigentlich zwangloser durch die Vorstellung einer reinen Rekombination als durch die Dissoziationsannahme erklärt.

Ferner wurde vielfach die Beobachtung gemacht, daß gute Szintillationssubstanzen auch schöne Tribolumineszenz zeigen. Diese Tatsache führte Geiger und Werner**** u. a. dahin, die Szintillation als Tribolumineszenz anzusprechen. Daß es sich aber im Falle der Szintillation nicht schlechthin um eine Tribolumineszenzerscheinung im Sinne Lenards handelt †, wird durch den geschilderten Zusammenhang mit der Ionisation, den die besprochenen Versuche zeigten, dargetan. Die beobachtete Übereinstimmung von Szintillationssubstanzen mit Substanzen, die schöne Tribolumineszenz zeigen, könnte aber vielleicht als ein Hinweis gedeutet werden, daß für die Szintillation ähnliche Zentren in Betracht kommen wie für die Erscheinung der Tribolumineszenz. Diese sind aber nach den Untersuchungen von K. Imhof †† bereits während der Kristallisation in den Anregungszustand versetzt worden und bedürfen zur Emission lediglich einer Auslösung, würden also der Szintillation als reinem Rekombinationsvorgang sehr gut entsprechen. Es kann sich aber natürlich auch um auf andere Art erregte Zentren handeln. Es müßte sich nur jedenfalls der Erregungszustand, in dem sich die szintillationsfähigen Zentren befinden,

* E. Rutherford, Proc. Roy. Soc. **83**, 561, 1910.

** E. Marsden, ebenda, S. 548.

*** J. W. Walsh, Proc. Phys. Soc. London **39**, 318, 1927.

**** H. Geiger und A. Werner, l. c.

† R. Tomaschek, Ann. d. Phys. **65**, 189, 1921.

†† K. Imhof, Phys. ZS. **18**, 374, 1917.

von dem durch Belichtung hervorgerufenen unterscheiden, denn Rotbelichtung hat nach E. Marsden* und eigenen Beobachtungen keinen wesentlichen Einfluß auf die Szintillationsfähigkeit. Bemerkenswert ist auch die Tatsache, daß sich durch radioaktive Bestrahlung ermüdete Substanzen durch Neukristallisation wieder regenerieren lassen.

Das vorliegende Beobachtungsmaterial ist aber natürlich noch weitaus nicht hinreichend, um irgendwelche endgültige Schlüsse zu gestatten. Es handelt sich bis jetzt lediglich um einige Hinweise für weitere Untersuchungen. Eine nähere Kenntnis des Szintillationsmechanismus könnte demnach vielleicht gewonnen werden durch systematische Versuche, welche den Einfluß von Belichtung und Temperaturänderung auf die Szintillationsfähigkeit und Ermüdungserscheinungen und ähnliches behandeln. Solche Versuche sind im Gange.

## IV. Beobachtungen der $\alpha$-Lumineszenz.

Die Beobachtungen an Einzelszintillationen werden im allgemeinen gestützt durch Versuche über das Gesamtleuchten. Während an Einzelszintillationen von H-Strahlen noch nicht definitiv der Nachweis erbracht werden konnte, daß bei der Erregung der Szintillation die Energieabgabe des H-Teilchens beim Durchgang durch das Zinksulfid maßgebend ist, konnte E. Rüchardt** schon vor längerer Zeit nachweisen, daß das von Wasserstoffkanalstrahlen in einem Sr-Bi-Sulfidphosphor hervorgerufene Leuchten proportional der Energie der Teilchen ist. Diese Lumineszenz ist nachgewiesenermaßen auch proportional der Teilchenzahl und unabhängig vom Ladungszustand der Partikel***. Da schnelle H-Strahlen nicht in so großer Menge und dabei von homogener Geschwindigkeit zur Zeit erzeugt werden können, wurden analoge Versuche mit reinen $\alpha$-Strahlen aus Polonium, also ohne merkliche Komplikation durch $\beta$- und $\gamma$-Strahlen ausgeführt****. Die Helligkeitsabnahme des in einem Zinksulfidschirm durch die $\alpha$-Strahlen hervorgerufenen Leuchtens mit abnehmender Restreichweite der $\alpha$-Strahlen wurde im Bereich von 2 bis 0 cm Restreichweite (also Geschwindigkeit kleiner als $10^9$ cm pro Sek.) proportional der Energie der Teilchen gefunden. Die Tiefe der ver-

---

* E. Marsden, l. c.; vgl. auch Beilby, Proc. Roy. Soc. **74**, 506, 1905.

** E. Rüchardt, Ann. **48**, 838, 1915.

*** Letzteres gilt auch für die Szintillation und ist leicht verständlich, wenn man bedenkt, daß dem Teilchen bei seinem Durchgang durch das Zinksulfid oftmals Gelegenheit gegeben wird, sich umzuladen.

**** Diese Versuche werden in den Wien. Ber. im einzelnen mitgeteilt.



wendeten Zinksulfidkörner war größer als die Restreichweite der benutzten Strahlung, so daß Proportionalität mit der Energie schlechthin zu erwarten war. Die Helligkeitsabnahme wurde mittels einer Photozelle (Rubidiumbeschlag) und Wulfelektrometer bestimmt. Diese Versuche sind frei von der Subjektivität, welche den Versuchen an Einzelszintillationen anhaften, bedeuten also eine wertvolle Bestätigung der an Einzelszintillationen erhaltenen Resultate. Es sollen noch Versuche mit kleinkörnigem Zinksulfid gemacht werden, müssen aber bis zur Beschaffung eines sehr starken Poloniumpräparates vertagt werden. Mit derselben Anordnung gelang es auch, analog den Kanalstrahlenversuchen Rüchardts, zu zeigen, daß jedenfalls bis zu einer auffallenden Teilchenzahl von $2 \cdot 10^6$ Teilchen pro $cm^2$ und Sekunde das Leuchten proportional der Zahl der $\alpha$-Teilchen ist. Ebenso fand G. Berndt* bei Leuchtfarben Proportionalität zwischen Lumineszenz und Ra-Gehalt.

## V. Über die Prüfung von Zählschirmen.

Die im vorigen beschriebenen Erfahrungen ermöglichen es, unter den jeweils zur Verfügung stehenden Szintillationssubstanzen das für die Herstellung von Szintillationsschirmen günstigste Material auszuwählen. Eine vorhergehende Betrachtung der verschiedenen noch unfraktionierten Proben im Mikroskop gibt ein Urteil über die Kristallform** sowie über die Verteilung der Korngrößen in den Proben — was die weitere Behandlungsweise (Fraktionieren usw.) entscheidet. Eine vergleichende Beobachtung der Szintillationsfähigkeit der einzelnen Proben gegen eine gewählte Standardprobe im Vergleichsokular entscheidet darüber, welches Material zur Verwendung gelangen soll. Am geeignetsten ist natürlich dasjenige, welches gute Szintillationsfähigkeit mit einer weitaus vorwiegenden Korngröße, deren Tiefe nicht viel größer als die maximale Reichweite der zu zählenden Strahlen ist, vereint. Homogenität an Korngröße muß deshalb gefordert werden, weil einerseits die Herstellung der Schirme dadurch technisch erleichtert wird***, andererseits sie aber auch von wesentlichem Einfluß ist auf die gleichmäßige Helligkeitsverteilung der Szintillationen (siehe weiter unten die Besprechung der optischen Absorptionskurven).

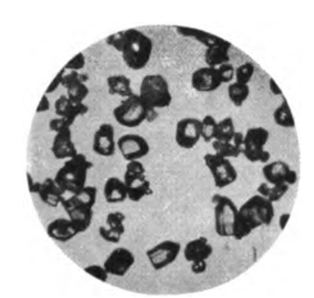
---

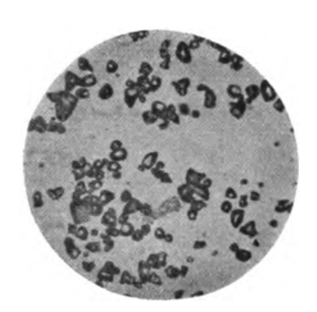
* G. Berndt, Radioaktive Leuchtfarben, Sammlung Vieweg Nr. 47.

** Über den Einfluß der Kristallform auf das Leuchtvermögen siehe E. Tiede und A. Schleede, ZS. f. Elektrochem. **29**, 304, 1923, sowie A. Guntz, Ann. de chim. (10) **5**, 171, 1926.

*** H. Geiger und A. Werner, l. c.

Diese Probe wird nun trocken fraktioniert, indem man sie auf eine sorgfältig gereinigte und getrocknete Glasplatte streut, letztere etwas schief hält und leicht darauf klopft. Dabei fallen die wenigen groben Körner ab, auf der Platte bleiben Kristalle mittlerer und kleinerer Größe. Bei einem halbwegs homogenen Zinksulfid genügt mehrmaliges Trockenfraktionieren (vgl. die Figur von mittleren und kleinen „De Haën"). Bei Substanzen, welche verschiedenartige Kristalle enthalten, die sich


Mittleres „De Haën".


Kleines „De Haën"

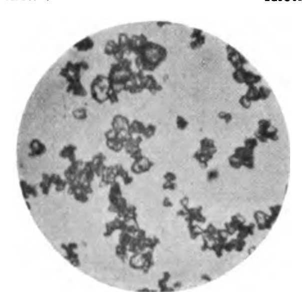

„Guntz 85."

Fig. 7.

durch Trockenfraktionieren nicht trennen lassen (siehe „Guntz 85")*, muß man das Pulver in Alkohol aufschlemmen, um eine homogene Fraktion zu erhalten. Aus der nochmals im Mikroskop auf Homogenität geprüften Fraktion stellt man durch Aufschlemmen in Alkohol in der schon bekannten Weise den Szintillationsschirm her. Die fertigen Schirme werden dann im Vergleichsmikroskop einer nochmaligen Prüfung ihrer Szintillationsfähigkeit unterzogen, und zwar:

1. Durch Vergleich der Szintillationshelligkeit gegenüber einem Standardschirm und Aufnahme einer Restreichweite-Helligkeitskurve.

---

* Das Material zeigt vorwiegend plättchenförmige Kristalle mit eingestreuten prismatischen.

Schirme, welche aus verschiedenen Kristallfraktionen zusammengesetzt oder von ungleichmäßiger Schichtdicke sind (dieselbe soll nie mehr als 1 bis 2 Kristalle tief sein und dabei möglichst lückenfrei), geben eine sehr charakteristische Helligkeitskurve. Die Kurve in Fig. 8 ist mit einem Zinksulfid aufgenommen, welches aus zwei deutlich verschiedenen Kristallgruppen bestand. Diese äußern sich in den zwei Stufen, von

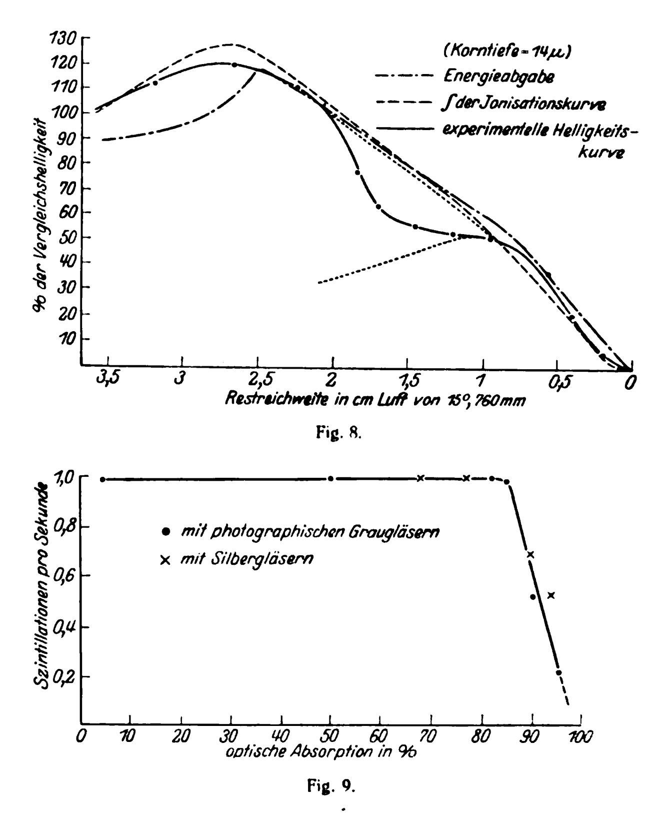



Fig. 8.

Fig. 9.

denen jeder der Korntiefe der einzelnen Fraktion entspricht. Solange nämlich die Helligkeiten der beiden Gruppen nicht sehr verschieden sind, stellt der Beobachter erfahrungsgemäß auf eine mittlere Helligkeit ein.

2. Durch Aufnahme einer „optischen Absorptionskurve“. Diese erfolgt folgendermaßen: Ein $\alpha$-strahlendes Präparat wird abgeblendet, so daß ein nahezu homogenes $\alpha$-Strahlenbündel mit konstanter Teilchenzahl senkrecht auf den Schirm fällt. In die Kassette der Vergleichsanordnung werden Graugläser eingeschoben und die Szintillationen bei verschiedenen optischen Absorptionen gezählt. Die gezählte Teilchen-

zahl als Funktion der optischen Absorption ist abhängig vom Zinksulfidmaterial. Bei guten Szintillationssubstanzen ergibt sich eine Konstanz der gezählten Teilchen bis zu etwa 86 % Absorption*. Bei inhomogenem Material setzt eine entsprechend frühere Abnahme ein (siehe Fig. 9 und 10).

Diese Abnahme an gezählten Teilchen bei herabgesetzter Helligkeit der Szintillation beruht ohne Zweifel zum Teil auf der physiologischen

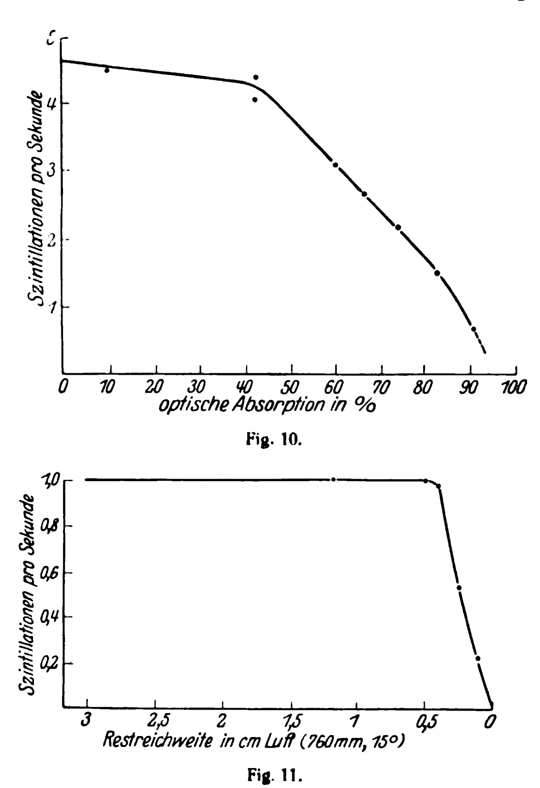



Fig. 10.

Fig. 11.

Tatsache, daß bei fortschreitender Verminderung der nahezu gleichmäßigen Helligkeit einer Schar von Szintillationen ein zunehmender Bruchteil derselben übersehen würde, während vereinzelte Szintillationen noch gezählt werden könnten, wenn die Hauptmenge bereits unsichtbar ist. Weiterhin beruht das Übersehen wohl zum Teil auch auf einer wirklich vorhandenen geringen Verschiedenheit der Szintillationen (und zwar so, daß die Absorptionen, bei denen die einzelnen Szintillationen unter die Empfindlichkeitsschwelle des Auges treten, verschieden sind). Verursacht

* Bei diesen Versuchen betrug die Restreichweite der $\alpha$-Strahlen 3,5 mm.

wird die Ungleichmäßigkeit durch Heterogenität des Zinksulfids, vor allem seiner Korngröße, und streifendes Auftreffen der $\alpha$-Teilchen an einzelnen Kristallkörnern. Diese beiden Faktoren zu trennen, wäre möglich durch Zählung entweder von künstlichen, vollständig gleichmäßigen Szintillationen abnehmender Helligkeit, oder auch mit einer idealen Szintillationssubstanz, wie sie mit guter Annäherung durch einen Diamantdünnschliff dargestellt wird. Falls man von dem letzterwähnten Faktor absieht, läßt sich eine oberste Grenze für das Übersehen von Szintillationen in ihrer Abhängigkeit von der Reichweite durch Benutzung der Restreichweite-Helligkeitskurve

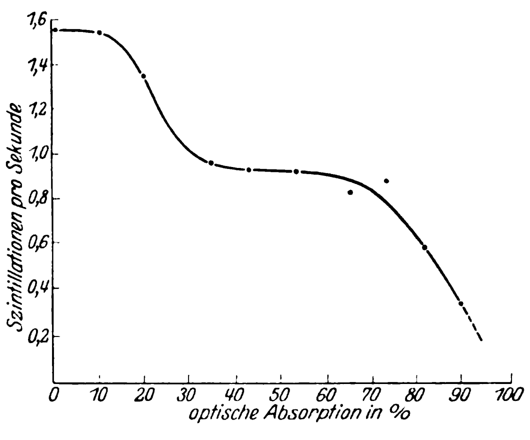



Fig. 12.

ermitteln. Fig. 11 zeigt eine auf diese Weise umgerechnete optische Absorptionskurve. Wie man sieht, fängt die Abnahme an gezählten Teilchen schon bei einer Restreichweite von 4 mm an, ein Wert, der mit Rücksicht auf den zweiten Faktor natürlich nur als eine oberste Grenze betrachtet werden kann. D. h. bei noch größerer Reichweite der Teilchen ist unter den vorhandenen Versuchsbedingungen ein Übersehen von Szintillationen jedenfalls nicht zu erwarten.

Wie groß die Helligkeitsunterschiede der $\alpha$-Szintillationen gleicher Geschwindigkeit in inhomogenem Material werden können, zeigt Fig. 10. Ein solches Material soll für Zählschirme nicht zur Verwendung kommen. Fig. 12 zeigt die optische Absorptionskurve eines Zinksulfids, das zwei verschiedene Korngrößen besitzt, wobei speziell die eine Gruppe sehr schwache Szintillationen gibt.

3. Schließlich wird durch Auszählen der Szintillationen, welche von einem Präparat ausgesandt werden, dessen Teilchenzahl bekannt ist, der

Wirkungsgrad des Schirmes bestimmt, denn es könnte sich doch hier und da ein inaktives Korn vorfinden; auch ist der Schirm nie vollständig lückenfrei.

Erst solche, auf die geschilderte Weise sorgfältig geprüfte Szintillationsschirme gewähren den Grad von Sicherheit für quantitative Zählergebnisse, den man von der Szintillationsmethode fordern muß.

## Zusammenfassung.

1. Es werden kurz die für die Methodik der Szintillationszählung maßgebenden Faktoren besprochen.

2. Die Abhängigkeit der Szintillationshelligkeit von der Masse der erzeugenden Teilchen (Vergleich von $\alpha$- und H-Szintillationen), von deren Geschwindigkeit einerseits und von der Korngröße und Szintillationsfähigkeit der Leuchtsubstanzen andererseits, wird geschildert. Die Versuche ergaben, daß im Falle von $\alpha$-Strahlen für die Szintillationshelligkeit die Energieabgabe des $\alpha$-Teilchens im Kristall maßgebend ist. Die im folgenden vorgeschlagene Arbeitshypothese über den Szintillationsmechanismus würde es auch gestatten, einige von dem Obigen abweichende Erscheinungen zu erklären.

3. Mit einer Photozellenanordnung konnte gezeigt werden, daß das Leuchten eines Zinksulfidschirmes proportional der Zahl der auftreffenden $\alpha$-Teilchen ist. Ferner konnten die Beobachtungen über den Zusammenhang von Restreichweiten und Helligkeit, wie sie an Einzelszintillationen gemacht wurden, an der Lumineszenz in großkörnigem Zinksulfid bestätigt werden.

4. Es wird zum Schluß gezeigt, wie die im vorhergehenden dargelegten Erfahrungen zu einer den Anforderungen entsprechenden Herstellung und Prüfung von Zählschirmen benutzt werden können.





# Die Herstellung von hochkonzentrierten Poloniumpräparaten durch Destillation.

Von **Elisabeth Rona** und **Ewald A. W. Schmidt** in Wien.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 1. Februar 1928.)

Ein neues Verfahren zur Herstellung von reinen Poloniumpräparaten hoher Konzentration wird beschrieben.

Die Konzentration von großen Poloniummengen auf kleine Metallflächen ist zum erstenmal I. Curie* gelungen. Die verwendete Methode bestand in der Abscheidung des Poloniums auf Silber- oder Nickelscheibchen, welche in der fast neutralen, sehr konzentrierten Poloniumlösung während ungefähr 20 Stunden rotiert werden. Dieses Verfahren, das zu ausgezeichneten Resultaten führte, hat noch den Vorteil der leichten Rückgewinnbarkeit des Poloniums durch Lösen der Scheibchen in Säuren und folgende chemische Trennung vom Metall. Es stellt jedoch große Anforderungen an die Polonium enthaltende Lösung, die außer diesem fast vollkommen frei von jeglichen Spuren anderer Substanzen bleiben und einen sehr niedrigen Gehalt an Säure aufweisen muß, damit die rotierenden Silber- oder Nickelscheibchen nicht angegriffen werden. Nun ist es im allgemeinen nicht leicht, Ausgangsmaterial der erforderlichen Reinheit zu bekommen, und die Herstellung der geeigneten Lösung aus den meist zur Verfügung stehenden, Polonium enthaltenden Rückständen erfordert komplizierte und sehr langwierige chemische Vorarbeiten. Außerdem haben solche „Rotationspräparate" den Nachteil, daß sie, einmal aus der Lösung entfernt, nicht mehr verstärkt werden können.

Wir haben uns daher in den letzten Jahren bemüht, ein neues Herstellungsverfahren für hochkonzentrierte Poloniumpräparate auszubilden, das möglichst einfach und unabhängig von der Reinheit des Ausgangsmaterials sein sollte und eine Verstärkung der vorhandenen Präparate nach Maßgabe der jeweils zur Verfügung stehenden Poloniummengen gestattete. Als solches erschien uns die Destillation des Poloniums, welche zuerst von F. Paneth und G. v. Hevesy** beschrieben wurde***.

---

* I. Curie, Journ. chim. phys. **22**, 471, 1925.

** F. Paneth und G. v. Hevesy, Wien. Ber. **122** [2a], 1049, 1913; Mitt. Ra-Inst. Nr. 45.

*** Diese Destillationsversuche wurden jedoch ebensowenig wie die von A. S. Russell und J. Chadwick (Phil. Mag. **27**, 112, 1914) und in neuerer Zeit die Versuche von P. Bonet-Maury (C. R. **184**, 1376, 1927) zum Zwecke der Herstellung von Poloniumpräparaten unternommen.

Systematische Versuche zur Feststellung der günstigsten Bedingungen für eine gute Ausbeute wurden von uns in großer Zahl ausgeführt. Neben der der jeweiligen Präparatform anzupassenden Anordnung wurde der Einfluß des Metalles untersucht, von welchem ab und auf welches das Polonium destilliert wird, der Natur und Geschwindigkeit des Gasstromes zur Weiterbeförderung des verdampfenden Poloniums, der Schnelligkeit und Dauer der Erhitzung usf. Ein vorläufiger Bericht über den Stand dieser Versuche, die mangels genügender Materialmengen noch nicht abgeschlossen sind, erfolgt an anderer Stelle*. Im folgenden soll, ohne auf Einzelheiten einzugehen, eine kurze Darstellung der von uns zuletzt benutzten Technik gegeben werden, die sich den bisherigen Erfahrungen am besten anpaßt. Der Umstand, daß wir auf diese Weise sehr befriedigende Resultate erzielen konnten, wie andererseits der ständig wachsende Bedarf an starken Poloniumpräparaten, insbesondere für Untersuchungen über Atomzertrümmerung** dürfte die Ausführung im jetzigen Punkte der Entwicklung dieser Methode rechtfertigen.

Das zur Destillation kommende Polonium wird in geringer Konzentration (bis zu 1000 elst. Einh. pro 1 cm²) auf großen Platinelektroden

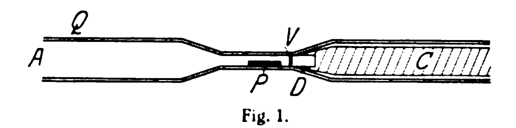


Fig. 1.

von etwa 0,02 mm Stärke elektrolytisch aus n/10 $HNO_3$ saurer Radium-D-Lösung abgeschieden. Bei dieser Elektrolyse ist darauf zu achten, daß sich auf der Kathode möglichst Polonium allein niederschlägt, was bei einer Stromdichte von etwa $5 \cdot 10^{-6}$ Amp./cm² erreicht wird. Eine Anordnung zur Destillation ist aus Fig. 1 ersichtlich.

Diese erfolgt in einem Rohre *Q* aus klarem Quarz von etwa 15 cm Länge, 1 cm lichter Weite und 0,5 mm Wandstärke, das in der Mitte in einer Länge von ungefähr 2 cm auf 3 bis 4 mm Lichte verengt ist. Ein Kupferstab *C* trägt an einem Ende den massiven Platinzylinder *D*, dessen Frontfläche in dem konisch zulaufenden Teil des Quarzrohres knapp vor der Verengung möglichst dicht eingepaßt ist. Diese Frontfläche ist mit

* Wien. Ber. **137** [2a], 1928. Mitt. Ra-Inst. Nr. 214.

** Vgl. die Arbeiten von G. Kirsch und H. Pettersson, H. Pettersson, R. Holoubek, E. A. W. Schmidt, ZS. f. Phys. **42**, 641—740, 1927; M. Blau, ebenda **34**, 285, 1925.

einer flachen Vertiefung versehen, in welcher die Vorlage, am besten Palladium- oder Platinplättchen von $^1/_{10}$ mm Stärke und 3 mm Durchmesser, eingepreßt wird. Die Platinelektroden werden in 3 mm breite und 1 cm lange Streifen geschnitten und ein solcher Streifen in den engen Teil des Rohres geschoben, so daß das der Vorlage zugewandte Ende 3 bis 4 mm von diesem entfernt ist. Die Destillation geschieht in einem nicht zu schnellen Wasserstoffstrom. Das Gas, aus einer Bombe entnommen, wird zunächst mit Lösungen von Kaliumpermanganat, verdünnter Silbernitratlösung und konzentrierter Schwefelsäure gereinigt bzw. getrocknet und sodann in eine Quecksilberhandpumpe eingefüllt. Von da wird es durch Steigenlassen des Quecksilberniveaus zuerst in schnellerem Tempo durch ein mit Goldschaum gefülltes Rohr in die Destillationsanordnung bei *A* eingelassen, um die vorhandene Luft zu verdrängen. Während der Destillation wird auf eine Strömungsgeschwindigkeit von etwa 0,2 ccm pro Sekunde gedrosselt und so lange Wasserstoff durchströmen gelassen, bis alle Teile erkaltet sind. Die Erhitzung des Platinstreifens geschieht mit der Flammenspitze eines Mikrosauerstoffgebläses durch die Wand des Quarzrohres. Der Streifen wird dabei durch etwa 3 bis 5 Sekunden abgestrichen, bis alle Teile auf hoher Rotglut waren, dann wird rasch der zwischen Präparat und Vorlage befindliche freie Rohrteil ringförmig einmal mit der Flammenspitze vorsichtig erhitzt. Temperaturmessungen, mittels eingeführtem Pt-Pt Rh-Thermoelement, zeigten, daß eine Erhitzung der Platinpräparate auf 900 bis 1000° vollkommen genügt, um in der angegebenen Zeit praktisch alles Polonium auszutreiben. Die Kühlung durch den Kupferstab ist wirksam genug, so daß das Vorlagenscheibchen nie stärker erwärmt wird. Nach beendeter Destillation wird der alte Platinstreifen durch einen neuen ersetzt und der Vorgang so lange wiederholt, bis das Präparat die gewünschte Stärke erreicht hat. Da die Destillation jederzeit zwecks Messung des gewonnenen Präparates unterbrochen werden kann, ist es leicht, eine gewünschte Präparatstärke genau einzuhalten. Ebenso kann, wenn nicht gleich die nötige Poloniummenge zur Verfügung steht, nach Tagen oder Wochen eine Verstärkung des Präparates in derselben Weise vorgenommen werden.

Um fast punktförmige oder sogenannte „Spitzenpräparate“ herzustellen, bedient man sich eines auf 1 bis $1^1/_2$ mm verengten Quarzrohres. Die Vorlage, ein Platin- oder Palladiumdraht mit flach konisch oder glatt gefeiltem Ende, ist in den konischen Teil des Kühlstabes festgeklemmt (Fig. 2) und ragt nur etwa $^1/_2$ mm vor.

Die Ausbeute in den beschriebenen Apparaten beträgt bei der ersten Destillation etwa 60 bis 80% der verdampften Poloniummenge und nimmt bei den weiteren Destillationen meistens auf 40 bis 50% ab. Diese Abnahme tritt stets ein, welches Metall auch immer zur Vorlage gemacht wird und hängt wohl mit der dünnen grauen Deckschicht zusammen, mit welcher sich die Vorlagen nach einigen Destillationen überziehen. Eine selektive Aufnahmefähigkeit des Palladiums oder Platins für Polonium, wie sie Paneth und Hevesy angaben und die sie mit der Bildung eines Poloniumwasserstoffs in Zusammenhang brachten, konnten wir bei unserer Versuchsanordnung nicht nachweisen. Der Ursprung der erwähnten Deckschicht dürfte, da sie selbst bei Verwendung von extrem reinen Präparaten zur Destillation eintritt, wenigstens zum Teil in dem Quarz zu suchen sein. Es ist wohl darauf zu achten, daß dieser vollständig klar ist. Nach einer großen Reihe von Destillationen beginnt das Quarzrohr an der Erhitzungsstelle trüb zu werden. Ein solches Rohr ist zur weiteren Untersuchung unverwendbar, da es sich zeigte, daß das Polonium in die feinen Risse und Sprünge eindringt, wodurch die Ausbeute stark reduziert wird. Auch Leerversuche, starkes Glühen des leeren Rohrteiles, bringen das Polonium nicht wieder zum

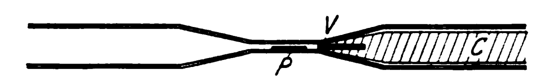



Fig. 2.

Vorschein, ebenso versagt langdauerndes Stehenlassen in Säure. Bei Verwendung von reinen Rohren ist die restliche Menge an Polonium stets fast zur Gänze von den Wänden gewinnbar, zum größten Teile aber auf den ersten Millimetern des Platinzylinders zu finden und kann durch Lösen zurückgewonnen werden. Die verwendeten Platinstreifen sind nach der Destillation ganz frei von Polonium. Wir haben deshalb ausschließlich Platinfolien für diesen Zweck gewählt, weil andere in Betracht kommende Metalle, wie Gold, leicht zu früh zusammenschmelzen und Polonium dabei einschließen. Hauptsächlich aus demselben Grunde wird auch Palladium oder Platin als Vorlage benutzt, um eine eventuelle Rückgewinnung durch Destillation zu ermöglichen.

Mit der beschriebenen Methode wurden bisher Präparatstärken bis zu 20000 elst. Einh. = etwa 14 mg-Äquivalent auf Scheibchen von 7 $mm^2$ Fläche erreicht, doch liegt anscheinend kein Hinderungsgrund

vor, bei genügend Ausgangsmaterial stärkere Präparate herzustellen. Spitzenpräparate nach dem Destillationsverfahren hergestellt, mit etwa 1400 elst. Einh. pro 1 mm² auf der Endfläche haben bei den Versuchen zum photographischen Nachweis der Atomtrümmer* Verwendung gefunden.

Die Zwecke, für welche die Präparate in den hiesigen Instituten benötigt werden, stellen aber an diese außer hoher Konzentration noch eine Reihe von anderen Anforderungen. Das Polonium soll möglichst gleichförmig auf dem Unterlagenmetall verteilt sein, ferner muß die Poloniumoberfläche völlig rein und unbedeckt bleiben, um eine Inhomogenität der $\alpha$-Strahlung auszuschließen. Schließlich ist noch ein stärkeres „Seuchen" der Präparate, vor allem dann, wenn sie im Vakuum verwendet werden, unerwünscht. Nach systematischen Untersuchungen bezüglich der ersten beiden Punkte im Ausmaße der gestellten Ansprüche werden diese von Präparaten auf Platin- oder Palladiumunterlagen vollkommen erfüllt. Die Präparate werden in einem kleinen, evakuierbaren Messingzylinder eingeschlossen, in welchem sich ein System von kleinen Lochblenden befindet. Ein fast paralleles Bündel von $\alpha$-Strahlen von einigen hundertstel Quadratmillimetern Querschnitt, entsprechend der Präparatstärke, tritt durch ein dünnes Glimmerfenster aus und wird nun entlang seiner restlichen Reichweite auf Zahl und Homogenität geprüft. Die Prüfung wird entweder nach der Szintillationsmethode oder besser mit der akustischen Methode zum Nachweis von $\alpha$- und H-Teilchen nach G. Ortner und G. Stetter** vorgenommen, da hier die große Kammeröffnung auch das fast vollständige Erfassen der wenigen am Glimmerfenster oder den Absorptionen unter größeren Winkeln gestreuten Teilchen erlaubt. Durch Verschieben des Präparates werden so eine Zahl von Punkten auf demselben untersucht. Die aktive Schicht, welche außer Polonium höchstens geringe Menge mitgerissener Substanzen enthält, ist so dünn, wenn in tadellosem Quarzmaterial gearbeitet wird, daß sie, wie wir nachweisen konnten, zu keiner störenden Inhomogenität in den Reichweiten der $\alpha$-Teilchen führt. Hingegen seuchen auch die nach der Destillationsmethode hergestellten Strahlungsquellen im Vakuum ziemlich stark, ein Übelstand, der es notwendig macht, auch diese Präparate stets in kleine Kapseln mit sehr dünnen Glimmerfenstern einzuschließen, welche dann für sich evakuiert werden müssen. Hier ist nur durch lang-

* M. Blau, ZS. f. Phys. 48, 751, 1928.

** G. Ortner und G. Stetter, Phys. ZS. 28, 70, 1927.

dauerndes Abpumpen einige Besserung zu erreichen. Präparate, die, frisch hergestellt, lange im Vakuum benutzt werden, zeigen dementsprechend eine etwas anormale Abklingung. Da das Unterlagenmetall hierbei eine Rolle zu spielen scheint, sind Versuche im Gange, welche entscheiden sollen, inwiefern hier vielleicht neben der Erscheinung des Aggregatrückstoßes* die Bildung und Okklusion eines Poloniumwasserstoffs** in Frage kommt.

* Vgl. R. W. Lawson, Mitt. Ra-Inst. Nr. 118; Wien. Ber. **128** [2 a], 795, 1919.

** R. W. Lawson, Mitt. Ra-Inst. Nr. 80; Wien. Ber. **124** [2 a], 509, 1915; F. Paneth, Chem. Ber. **51**, 1708, 1918.

# Das ultraviolette Spektrum der Radiumemanation.

Von **Stefan Wolf** in Wien.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 19. April 1928.)

**Das Spektrum der Radiumemanation, das bisher im wesentlichen nur im sichtbaren Gebiet bekannt war, wird mit einem Quarzprismenapparat photographiert, wobei etwa hundert neue Linien zwischen 3600 und 2400 Å neu gemessen werden. Es wird eine neue Form von Spektralröhren angegeben, die ohne Verwendung von Quarz ein weites Vordringen ins Ultraviolett ermöglichen.**

Eine beträchtliche Lücke unserer Kenntnis der Spektren der schweren Edelgase besteht in dem Fall der Radiumemanation. Während das Spektrum im sichtbaren Gebiet von mehreren Forschern weitgehend klargelegt wurde*, liegt über den ultravioletten Teil bisher nur äußerst unvollständiges Material vor. Zum Teil rührt dies von der Seltenheit des Untersuchungsobjekts her, es beträgt ja das Volumen von 1 Curie Rd nur etwa 0,6 $mm^3$, eine Menge, die bei praktischen Versuchen meist nur zu einem Bruchteil zur Verfügung steht. Ein weiterer Grund dürfte in den großen technischen Schwierigkeiten liegen, die sich bei der Reindarstellung der Emanation aus einem mehr als tausendfachen Gasgemisch ergeben. Weiter auch in ihrer Eigenschaft, bei spektraler Erregung nach relativ kurzer Zeit durch Okklusion aus der Entladungsbahn zu verschwinden, was die für eine photographische Aufnahme verfügbare Zeit beschränkt und dadurch auch die erreichbare Intensität herabsetzt. Diese Schwierigkeiten sind besonders groß, wenn das Spektrum bis weit in das Ultraviolette untersucht werden soll, da sich Spektralröhren aus Quarz nicht leicht ohne Kittung herstellen lassen, was aber wegen der hohen chemischen Aktivität der Emanationsstrahlung möglichst vermieden werden muß, um eine Überdeckung des Spektrums durch Verunreinigungen zu verhindern. Mit den üblichen Formen der Spektralröhren aus gewöhnlichem Glas und Uviol, sowie anderen ultraviolett-durchlässigen Gläsern ist ein weites Vordringen ins Ultraviolett nicht möglich.

Im Zusammenhang mit einer noch nicht abgeschlossenen Untersuchung über die spektralen Sichtbarkeitsgrenzen von Edelgasgemischen wurde das Spektrum der Emanation im Ultraviolett untersucht. Die

* W. Ramsay and N. Collie, Proc. Roy. Soc. (A) **73**, 470, 1904; A. T. Cameron and W. Ramsay, ebenda **81**, 210, 1908; E. Rutherford and T. Royds, Phil. Mag. **16**, 313, 1908; T. Royds, ebenda **17**, 202, 1909; H. E. Watson, ebenda 83, 50, 1910; R. E. Nyswander, S. C. Lind and R. B. Moore, Astrophys. Journ. **4**, 1921.



bisherigen, teils mit Prismenapparaten, teils mit Gittern ausgeführten Arbeiten ergaben eine sichere Kenntnis nur bis etwa 3600 Å, der Durchlässigkeitsgrenze des Glases. Mit ultraviolett-durchlässigen Spektralröhren liegt nur die Untersuchung von Royds* vor, der mit einem kleinen Konkavgitter arbeitete. Diese ergab aber nur vier schwache Linien zwischen 3000 und 3120 im Ultraviolett. Ein Versuch, das Spektrum in einem Quarzrohr mit Außenelektroden aufzunehmen**, blieb erfolglos. Es schien daher geboten, einerseits einen Spektralapparat von möglichst hoher Lichtstärke zu verwenden, andererseits auch die Lichtstärke des Spektralrohres trotz Verwendung ultraviolett-durchlässigen Materials möglichst zu steigern.

Die von Rutherford*** angegebene Apparatur zur chemischen Reinigung durch mehrstündiges Stehenlassen über Ätzkali und darauffolgende physikalische durch Ausfrieren mit flüssiger Luft oder mit Pentanbädern wurde benutzt. Statt der mit Phosphorpentoxyd gedichteten Hähne werden zwei Quecksilberverschlüsse von 20 cm Länge verwendet, so daß die Emanation nach Einlassen in den Apparat nur mehr mit Quecksilber und Glas- oder Quarzoberflächen in Berührung kommt. Eine orientierende Prüfung des Spektrums im sichtbaren Gebiet, bei der nur bereits bekannte Emanationslinien festzustellen waren, ergab, daß der erreichte Reinheitsgrad für spektrale Untersuchungen völlig ausreichend war. Nach diesen vorbereitenden Aufnahmen im sichtbaren Gebiet wurden geeignete ultraviolett-durchlässige Spektralröhren verwendet, die ohne Kittung an der Reinigungsapparatur angebracht sein mußten, um die Zersetzung des Kittes zu verhindern. Dies wurde auf zwei Arten erreicht.

Erstens wurde eine Quarzröhre mittels Schliff auf die Apparatur gebracht und außen mit Kitt gedichtet. Zur Vermeidung der Diffusion durch den engen Kanal des Schliffes wurde die Schliffstelle sofort nach Einlassen der Emanation mit Quecksilber überdeckt, das auch als Elektrode diente und mit dessen Hilfe eine Druckregelung während der Aufnahme möglich war. Doch erwies sich diese als viel entbehrlicher als in einer Glasspektralröhre, da der Quarz wesentlich geringere Okklusionsfähigkeit für Emanation aufweist****. Die beschriebene Spektralröhre

* T. Royds, Phil. Mag. **17**, 202, 1909.

** R. E. Nyswander, S. C. Lind and R. B. Moore, Astrophys. Journ. **4**, 285, 1925.

*** E. Rutherford, Phil. Mag. **16**, 300, 1908; W. Gray and W. Ramsay, Journ. chem. soc. **95**, 1073, 1909.

**** Der Quarz zeigte unter dem Einfluß der intensiven Strahlung eine große Anzahl feiner Sprünge, so daß er von außen als trüb erscheint. Dies ist jedoch

hat sich als vollkommen brauchbar gezeigt, doch ist es zum weiteren Vordringen ins Ultraviolett nicht einmal notwendig, Quarz zu verwenden. Nach einem Vorschlag Dr. Petterssons verwendete ich im weiteren Röhren aus Uviolglas, die an einer Seite zu einer Kugel mit sehr geringer Wandstärke aufgeblasen waren. Dies hat den Vorteil, daß man unter Verwendung eines Zwischenglases die Röhre direkt an gewöhnliches Glas anschmelzen kann und so die oft schwierige Verbindung erleichtert, sowie die Einschmelzung der Elektroden im Rohr selbst ermöglicht. Die Röhre (s. Fig. 1, $^4/_5$ nat. Größe) wird in Durchsicht beobachtet, so daß das Licht nur eine sehr dünne Schicht Ultraviolett absorbierender Substanz zu passieren hat. In diesen dünnen Schichten scheinen die Gläser in weit höherem Maße für ultraviolettes Licht durchlässig zu sein, als bisher bekannt*. Es gelingt leicht, durch gewöhnliches Glas bis 2700 Å zu kommen. Bei Verwendung von Uviol fand eine merkbare Absorption

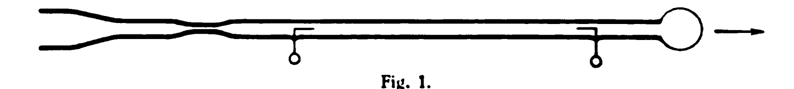


Fig. 1.

in genügend dünnen Schichten bei der verwendeten Apparatur (bis 2300 Å) nicht statt. Vor den Spalt des verwendeten Spektrographen wurde eine Kugel der beschriebenen Form gestellt, so daß die Lichtstrahlen die Schicht zweimal zu passieren hatten, und ein Eisenbogenspektrum aufgenommen. Eine Verminderung der Intensität im Vergleich zu Aufnahmen des Bogens ohne Uviolabsorption konnte nicht festgestellt werden. Durch Untersuchung geeigneter Glassorten und eventuell durch Anwendung des Lindschen** Verfahrens zur Herstellung extrem dünner Kugeln ist es wohl möglich, auch noch weiterhin durchlässige Röhren herzustellen. Versuche in dieser Richtung werden im hiesigen Institut fortgeführt.

Nach vorbereitenden Versuchen im sichtbaren Gebiet wurden zwei Aufnahmen mit Quarzröhren und eine mit einem oben beschriebenen Uviolglasrohr gemacht, die auf verschiedene Teile des Spektralgebiets fokussiert waren. Als Vergleichsspektrum diente der Eisenbogen. Der verwendete Apparat war ein kleiner Zeissscher Spektrograph mit auswechselbarer

eine Eigenschaft, die nicht jeder Quarz besitzt. So zeigte eine aus Quarz verschiedener Provenienz hergestellte Röhre nur in einigen Teilen eine Trübung, während sie in anderen völlig klar blieb.

* K. S. Gibson, Journ. Opt. Soc. Amer. **13**, 267, 1926.

** S. C. Lind, Wien. Ber. **120**, 1709, 1911.

Tabelle der Wellenlängen.

| Wellenlänge | Int. | Phot. Platte | Wellenlänge | Int. | Phot. Platte | Wellenlänge | Int. | Phot. Platte |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 3760,8 | 3 | 1, 2, 3 | 3206,8 | 4 | 1, 2, 3 | 2802,1 | 2 | 2, 3 |
| 3757,1 | 2 | 1, 2 | *3196,9 | 5 | 1, 2, 3 | 2790,8 | 1 | 2, 3 |
| 3753,1 † | 0 | 2 | *3185,6 | 3 | 1, 2, 3 | 2785,2 | 2 | 2, 3 |
| 3735,4 | 2 | 1, 2, 3 | *3175,6 | 6 | 1, 2, 3 | 2779,1 | 0 | 3 |
| 3717,2 | 3 | 1, 3 | 3165,4 | 2 | 1, 2, 3 | 2773,7 | 0 | 3 |
| 3701,2 | 1 | 3 | 3137,4 | 1 | 3 | 2756,3 | 6 | 2, 3 |
| 3688,3 | 6 | 1, 2, 3 | 3126,7 | 0 | 3 | 2751,3 | 2 | 2, 3 |
| 3673,8 | 7 | 3 | 3120,0 | 6 | 1, 2, 3 | 2743,3 | 0 | 2, 3 |
| 3664,3 † § | 4 | 1, 2 | 3111,8 | 1 | 1, 2, 3 | *2733,7 | 1 | 2, 3 |
| 3634,8 | 9 | 3 | *3105,7 | 7 | 1, 2, 3 | 2730,2 | 1 | 3 |
| 3621,0 | 9 | 3 | 3097,2 | 4 | 2, 3 | 2721,0 | 2 | 2, 3 |
| 3612,4 † § | 3 | 1, 2 | 3082,3 | 3 | 2, 3 | *2717,6 | 0 | 2, 3 |
| 3601,6 | 2 | 1, 2, 3 | 3068,9 | 8 | 1, 2, 3 | 2710,7 | 2 | 2, 3 |
| 3582,6 | 4 | 2, 3 | *3064,6 | 2 | 1, 2, 3 | 2707,4 | 0 | 2, 3 |
| 3559,2 | 2 | 2 | 3059,3 | 6 | 1, 2, 3 | 2702,2 | 0 | 3 |
| 3541,2 | 3 | 1, 2, 3 | 3050,1 | 5 | 1, 2, 3 | 2690,9 | 0 | 3 |
| 3509,8 | 2 | 1, 2, 3 | 3043,0 | 2 | 2, 3 | 2676,3 | 0 | 3 |
| 3486,6 | 3 | 1, 2, 3 | 3036,8 | 7 | 1, 2, 3 | 2668,2 | 1 | 2, 3 |
| 3470,0 | 1 | 3 | 3027,7 | 2 | 3 | 2662,5 | 0 | 2, 3 |
| *3458,6 | 2 | 1, 2, 3 | 3019,2 | 4 | 1, 2, 3 | 2655,7 | 3 | 2, 3 |
| 3440,7 | 4 | 1, 2, 3 | 3010,8 | 8 | 2, 3 | 2645,5 | 2 | 2, 3 |
| 3429,7 | 7 | 1, 2, 3 | 3000,5 | 0 | 3 | 2626,0 | 4 | 2, 3 |
| *3393,1 | 3 | 3 | 2999,3 | 0 | 2, 3 | 2618,8 | 5 | 2, 3 |
| 3377,2 | 5 | 1, 2, 3 | *2992,4 | 6 | 1, 2, 3 | 2595,8 | 0 | 2, 3 |
| 3371,3 | 0 | 3 | 2988,1 | 1 | 3 | 2586,4 | 0 | 2, 3 |
| 3367,8 | 0 | 3 | 2971,5 | 2 | 1, 2, 3 | 2579,9 | 3 | 2, 3 |
| 3362,4 | 2 | 1, 2, 3 | 2925,1 | 0 | 2, 3 | 2570,4 | 0 | 3 |
| 3350,9 | 2 | 1, 2, 3 | *2917,8 | 2 | 1, 2, 3 | 2558,6 | 1 | 2, 3 |
| 3342,4 | 1 | 2, 3 | *2913,6 | 0 | 3 | 2540,9 | 2 | 2, 3 |
| 3335,8 | 3 | 1, 2, 3 | 2904,6 | 2 | 1, 2, 3 | 2529,5 | 2 | 2, 3 |
| 3327,1 | 1 | 2, 3 | 2892,7 | 10 | 1, 2, 3 | 2508,3 | 1 | 2, 3 |
| 3312,8 | 8 | 1, 2, 3 | 2888,6 | 4 | 1, 2, 3 | 2504,2 | 1 | 2, 3 |
| 3277,7 | 0 | 3 | 2882,4 | 2 | 1, 2, 3 | 2498,3 | 0 | 3 |
| *3268,3 | 0 | 3 | 2879,2 | 0 | 2, 3 | 2480,8 | 3 | 2, 3 |
| 3254,5 | 5 | 1, 2, 3 | 2868,7 | 8 | 1, 2, 3 | 2473,6 | 0 | 3 |
| *3247,4 | 4 | 1, 2, 3 | 2852,4 | 1 | 2, 3 | 2457,6 | 4 | 2, 3 |
| *3239,2 | 0 | 3 | 2846,7 | 1 | 2, 3 | 2447,1 | 1 | 2, 3 |
| *3235,0 | 0 | 2, 3 | 2842,1 | 10 | 1, 2, 3 | 2444,7 | 4 | 2, 3 |
| 3221,6 | 4 | 1, 2, 3 | 2830,6 | 8 | 1, 2, 3 | 2413,4 | 2 | 2, 3 |
| 3216,4 | 0 | 3 | 2822,8 | 2 | 2, 3 | 2377,9 | 0 | 3 |
| 3212,3 | 0 | 1, 2, 3 | 2812,1 | 6 | 1, 2, 3 | | | |

† Messungen von Rutherford und Royds. § Messungen von Royds.

Die mit * bezeichneten Linien stimmen innerhalb der Fehlergrenzen mit Xenonlinien überein, während andere Linien gleicher Intensität (z. B. 3114,4, 3150,7, 3181,0, 3231,7 usw.) vollständig fehlen. Die betreffenden Linien liegen größtenteils im Bereich von 3100 bis 3250 Å. Diese teilweise Übereinstimmung, die von mehreren Forschern * beobachtet wurde, ist bis jetzt noch ungeklärt, doch kommt in diesem Falle eine zufällige Verunreinigung nicht in Betracht, weil im hiesigen Institut Xenon noch nicht verwendet wurde. Inwiefern diese Koinzidenz von Linien in den Spektren von Emanation und Xenon reell oder scheinbar ist, wird in Zusammenhang mit der hier begonnenen Untersuchung über die Sichtbarkeitsgrenzen von Edelgasmischungen weiter verfolgt werden.

* T. Royds, l. c., H. E. Watson, l. c.; vgl. auch W. M. Hicks, Phil. Trans. **220**, 335, 1920.

Glas- und Quarzoptik mit zwei Prismen. Die verwendeten Platten waren Imperial dry plates und Herzog Ortho-Isodux. Die Länge des Spektrums zwischen 2500 und 3100 Å betrug 24 mm und zwischen 3100 und 4700 21 mm. Die Aufnahmen endeten fast gleichzeitig mit dem Vergleichsspektrum knapp unter 2400 Å. Eine Intensitätsänderung von Linien wurde im einzelnen nicht beobachtet, doch scheint das Spektrum im ersten Moment der spektralen Erregung eine etwas andere Intensitätsverteilung zu haben als später. Es zeigen sich nämlich zu Beginn einer Aufnahme die Intensitäten der schwächeren Linien viel höher im Vergleich zu den starken Linien als im weiteren Verlauf einer Aufnahme. Gleichzeitig mit dem Intensitätsverlust der schwachen Linien findet eine deutliche Intensitätssteigerung der starken Linien statt*. Das Spektrum ist unabhängig vom Stromwechsel, Einschaltung von Kapazität erhöht die Lichtintensität und drängt etwaige Verunreinigungen zurück. Die Stärke des Lichts ist fast ebenso groß, wie die einer Heliumröhre unter gleichen Bedingungen.

Die Ausmessung der Platten geschah mit einem Komparator der Firma Wolz in Bonn, verschiedene Messungen derselben Linie unterschieden sich selten um mehr als 0,005 mm. Die Genauigkeit nimmt mit wachsender Dispersion zu und beträgt bei 3500 Å etwa 0,6 bis 0,4 Å bei 2500 Å. Im sichtbaren Gebiet stimmen die Aufnahmen mit den bereits bekannten Hauptlinien innerhalb der Fehlergrenze überein. Jedoch beginnt die Wellenlängentabelle erst bei 3700 Å, da wegen der zu geringen Dispersion die weiteren Messungen nicht die erforderliche Genauigkeit aufweisen können.

Wien, Institut für Radiumforschung.

* In vereinzelten Fällen wurde die Beobachtung gemacht, daß das Spektrum scheinbar grundlos für Augenblicke in ein Spektrum mit wenigen starken Linien übersprang, das keine Ähnlichkeit mit dem gewöhnlichen Spektrum aufwies und keiner der in Betracht kommenden Verunreinigungen zugeordnet werden kann. Vorstehende Beobachtung wurde nur bei Einschaltung von Kapazität gemacht.

# Die Sichtbarmachung von *H*-Strahlen.

Von **Hans Pettersson** in Göteborg.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 18. April 1928.)

Es werden zwei einfache Anordnungen beschrieben, um nach der Wilsonschen Methode, bzw. nach der Szintillationsmethode, die „natürlichen" *H*-Strahlen aus $\alpha$-bestrahltem Paraffin in größerer Zahl beobachtbar zu machen.

Die als „natürliche" *H*-Strahlen bezeichneten schnell bewegten Wasserstoffkerne, welche durch Kernstöße mit schnellen $\alpha$-Teilchen in Wasserstoff oder wasserstoffhaltigen Verbindungen erregt werden, gehören zu den allerseltesten Phänomenen der Atomphysik. Die Trefferwahrscheinlichkeit ist so klein (von der Größenordnung $10^{-4}$), daß man entweder mit sehr hoher Intensität der $\alpha$-Strahlung, die technisch schwer erreichbar ist, oder auch über längere Zeiträume beobachten muß, um auch nur vereinzelte *H*-Strahlen wahrnehmen zu können. So sind die schönen Aufnahmen von *H*-Bahnspuren nach der Wilsonmethode (z. B. von P. M. S. Blackett* u. a.) durch eine Auswahl unter einer viel größeren Zahl von Aufnahmen mit nur primären $\alpha$-Strahlenbahnen gewonnen.

Um die *H*-Strahlen ohne Zeitaufwand und in größerer Menge sichtbar zu machen, wurden im Wiener Institut für Radiumforschung die folgenden beiden Anordnungen entwickelt.

## *H*-Strahlen im Shimizu-Apparat.

Bekanntlich hat T. Shimizu** einen automatisch expandierenden Wilsonapparat konstruiert, bei welchem der bewegliche Boden einer kleinen Nebelkammer (Durchmesser = 53 mm) als Kolben in einem gut gedichteten Zylinder von einem Elektromotor auf- und abwärts bewegt wird. Bei jedem Kolbenschlag wird die für die Sichtbarmachung der Nebelbahnspuren erforderliche Übersättigung der feuchten Luft in der Kammer hervorgebracht. Zur Sichtbarmachung der Atomtrümmer ist diese Anordnung von R. Holoubek in Wien so abgeändert worden, daß die erregende $\alpha$-Strahlung durch ein in den Glasdeckel der Kammer gebohrtes Loch senkrecht und unsichtbar auf die zu zertrümmernde Substanz fällt, und die von ihr austretenden Atomtrümmer als radial verlaufende Bahnspuren sichtbar werden***.

* Proc. Roy. Soc. (A) **107**, 349, 1925.
** Ebenda **99**, 432, 1921.
*** ZS. f. Phys. **42**, 704, 1927.

Um den Shimizu-Apparat auch für die Sichtbarmachung von „natürlichen“ $H$-Strahlen verwenden zu können, wird eine kleine praktisch lineare Quelle von derartigen Strahlen in einem kurzen Messinghalter axial in der Nebelkammer im Zentrum des undurchbohrten Glasdeckels befestigt. Die Quelle besteht aus einer kurzen Glaskapillare, Länge 10 mm, lichte Weite knapp $1^1/_2$ mm, Wandstärke etwa 20 $\mu$ mit einem „Luftäquivalent“ von über 4 cm, so daß keine $\alpha$-Teilchen aus Polonium durchkommen können. Die Glaswand wird innen mit einem Paraffindünnschnitt von 20 $\mu$ ausgekleidet und im Zentrum der Kapillare ein beinahe punktförmiges Poloniumpräparat angebracht. Letzteres erhält man am einfachsten durch Destillation von reinem Po auf einem konisch zugespitzten millimeterdicken Draht aus Palladium nach dem Verfahren

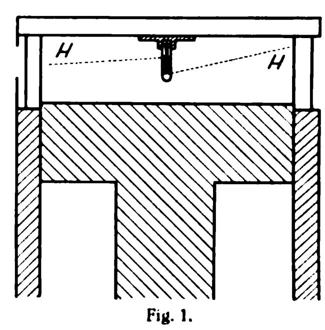


Fig. 1.

von E. Rona und E. A. W. Schmidt. Eine Präparatstärke von 0,1 bis 0,2 mg Ra-äquivalent (Sättigungsstrom 150 bis 300 elst. Einh.) ist ausreichend. Die Kapillare wird unter Verhütung eines Zusammenschmelzens der Paraffinschicht zugeschmolzen, wobei eine äußere Verseuchung mit Polonium sorgfältigst vermieden wird. Schematische Darstellung der Anordnung in Fig. 1.

Die in der Paraffinschicht erregten $H$-Strahlen, deren Reichweite maximal 16 cm beträgt, treten durch die Wände der Glaskapillare allseitig hinaus, so daß im Augenblick der größten Expansion eine bis mehrere radial verlaufende Nebelstreifen entstehen von deutlich feinerer Struktur als die unter gleichen Bedingungen sichtbaren $\alpha$-Bahnspuren. Ihr höheres Durchdringungsvermögen kann mittels über die Glaskapillare geschobenen zylindrischen Absorptionsblättern aus Metallfolie veranschaulicht werden.

Mit dieser Anordnung wurden mehrmals bei öffentlichen Vorträgen die $H$-Strahlenbahnen demonstriert, sowohl direkt als in Projektion mittels eines „Ernostar“-Objektivs von der Lichtstärke 1 : 2 und Brennweite

14 cm. Fig. 2 zeigt in Reproduktion einige Aufnahmen von *H*-Bahnspuren aus einer Paraffinkapillare mittels einer mit dem Shimizu-Apparat synchronisierten Kinokamera mit einem Zeiss-„Biotar"-Objektiv, Lichtstärke 1 : 1,8, Brennweite 4 cm. Da mit der beschriebenen Anordnung keine Abblendung der *H*-Strahlen bis zum Augenblick der größten Ex-



Fig. 2.

pansion stattfindet, kommen Bahnspuren verschiedenen Alters und dementsprechend ungleicher Schärfe zum Vorschein.

Bei genügend langer Beobachtung mit derselben Anordnung sind öfters geknickte *H*-Bahnspuren beobachtet worden. Sie ist auch in Verbindung mit dem neuen vereinfachten, von der Firma Cambridge Instrument Co in London gelieferten Shimizu-Apparat ebensogut verwendbar und dürfte in dieser Kombination für Demonstration der *H*-Strahlen von Nutzen sein.

## Ein *H*-Spinthariskop.

Um die Szintillationen von *H*-Teilchen in größerer Zahl abwechselnd mit denen von α-Teilchen bequem beobachten zu können, ist die in Fig. 3 abgebildete Anordnung konstruiert worden.

*M* ist eine Messingdose mit abschraubbarem Deckel, in den eine lichtstarke Lupe von Reichert, Vergrößerung 18fach, eingepaßt ist. Unter der Lupe befindet sich ein Szintillationsschirm *Z* mit besonders kräftig szintillierendem Zinksulfid von De Haën (Hannover). Ein fächerförmiger Träger aus Messingblech ist unter dem Schirm in zwei Lagen einstellbar mittels eines Stiftes *S*. Der Fächer trägt

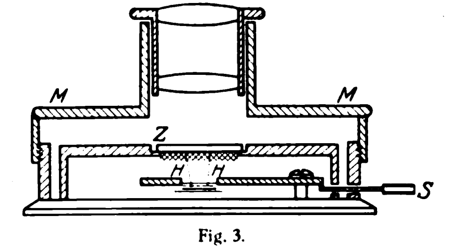



Fig. 3.

zwei Strahlungsquellen, welche in den verschiedenen Lagen des Fächers abwechselnd unter den Szintillationsschirm gebracht werden, erstens eine Quelle von α-Teilchen, ein sehr schwaches Poloniumpräparat unter einem ganz dünnen Deckglimmer, zweitens eine Quelle von „natürlichen"

$H$-Teilchen. Letztere ist von der im Institut für Radiumforschung seit Jahren gebrauchten Form: ein kräftiges Poloniumpräparat von etwa 200 stat. Einh. Sättigungsstrom auf ein kleines Scheibchen aus Palladium durch Destillation (oder auch elektrochemisch auf Silber) niedergeschlagen. Unmittelbar über der nach oben gekehrten aktiven Seite befindet sich ein Paraffindünnschnitt von 20 $\mu$ unter einem Deckglimmer von etwas mehr als 4 cm Luftäquivalent, so daß auch die durch Löcher in der Paraffinschicht durchfliegenden $\alpha$-Teilchen in dem Deckglimmer stecken bleiben, während die weitreichenden natürlichen $H$-Teilchen zum Schirm gelangen und dort Szintillationen erregen.

Es ist zweckmäßig, die Stärke der beiden Strahlenquellen so zu wählen, daß angenähert die gleiche Zahl Szintillationen von $\alpha$- und $H$-Teilchen sichtbar wird, mit der hier angegebenen Präparatstärke 10 bis 20 pro Sekunde.

Nach 5 bis 10 Minuten Dunkeladaptierung sind die Szintillationen beider Teilchengattungen gut sichtbar und der Unterschied an Helligkeit ist deutlich zu erkennen.

Mit der Abklingung des Poloniums nimmt die Zahl der Szintillationen allmählich ab, im Laufe eines Jahres auf etwa 15 % des Anfangswertes. Mittels eines sehr kräftigen Ra-$D$–$F$-Präparates als Quelle der $\alpha$-Strahlen unter dem Paraffin wäre prinzipiell für eine größere Konstanz der $H$-Teilchenzahl gesorgt, allerdings auf Kosten eines durch die $\beta$-Strahlen aus Ra$E$ hervorgebrachten diffusen Leuchtens des Schirmhintergrundes mit dementsprechender Verschlechterung der Sichtbarkeit der $H$-Szintillationen.

---

# Der Heliumkern als Baustein anderer Atomkerne.

Von **Hans Pettersson** in Göteborg.

(Eingegangen am 18. April 1928.)

**Auf Grund der neuen Atomgewichtsbestimmungen von Aston werden einige Argumente gegen einen allgemeinen Heliumaufbau der Materie vorgebracht.**

Als die kleinsten Bausteine der Materie werden heutzutage allgemein die Wasserstoffkerne oder Protonen und die Elektronen angesehen. Gewöhnlich nimmt man aber auch an, daß diese positiven und negativen Elementarladungen weitgehend zu Heliumkernen gruppiert sind, d. h. man betrachtet den He-Kern als einen intermediären Baustein der Kerne anderer Atomarten. Grundlegend für diese Annahme dürften vor allem zwei Tatsachen sein, erstens das Auftreten von He-Kernen als Bruchstücke der Atomkerne beim radioaktiven Zerfall, zweitens, daß relativ zahlreiche Elemente, und unter ihnen mehrere, die am häufigsten in der Natur vorkommen, Atomgewichte haben, welche Multiplen von dem Atomgewicht des Heliums sind.

Die Tatsache, daß bei allen genügend eingehend untersuchten Fällen von künstlicher Elementverwandlung durch Atomzertrümmerung nur H-Teilchen, aber keine sekundären $\alpha$-Teilchen beobachtet wurden, erschien gewissermaßen gegen diese Annahme des Heliumaufbaues der Materie zu sprechen. Wohl um diesem Argument zu begegnen, wurde früher, in Übereinstimmung mit den derzeit bekannten Fällen von Atomzertrümmerung, angenommen, daß nur Atomarten von der Masse $m_A = 4 \cdot n + p$ zertrümmerbar wären, wo $p = 1$, 2 oder 3, aber nicht 0 sein darf, überwiegend aber den Wert 3 hatte*. Denn nur solche Atome wären mit überschüssigen, d. h. in keinem He-Subnukleus eingebauten Protonen versehen, deren Abtrennung mit der verfügbaren kinetischen Energie eines schnellen $\alpha$-Teilchens unter Umständen möglich wäre. Dagegen wäre die Zertrümmerung eines „He-Multiples" der Masse $m_A = 4 \cdot n$ mit der Zerlegung eines $\alpha$-Teilchens selbst gleichbedeutend, die allgemein für undurchführbar gehalten wird.

Als sich dann später die Zahl der sicher zertrümmerbaren Elemente wesentlich erweiterte, war man, um diese Tatsache mit der Annahme eines weitgehenden Heliumaufbaues der Atomkerne zu vereinigen, genötigt anzunehmen, daß in den Fällen, wo H-Teilchen aus Elementen von dem

* E. Rutherford und J. Chadwick, Phil. Mag. **42**, 819, 1921.





Um den Shimizu-Apparat auch für die Sichtbarmachung von „natürlichen“ $H$-Strahlen verwenden zu können, wird eine kleine praktisch lineare Quelle von derartigen Strahlen in einem kurzen Messinghalter axial in der Nebelkammer im Zentrum des undurchbohrten Glasdeckels befestigt. Die Quelle besteht aus einer kurzen Glaskapillare, Länge 10 mm, lichte Weite knapp $1^1/_2$ mm, Wandstärke etwa 20 $\mu$ mit einem „Luftäquivalent“ von über 4 cm, so daß keine $\alpha$-Teilchen aus Polonium durchkommen können. Die Glaswand wird innen mit einem Paraffindünnschnitt von 20 $\mu$ ausgekleidet und im Zentrum der Kapillare ein beinahe punktförmiges Poloniumpräparat angebracht. Letzteres erhält man am einfachsten durch Destillation von reinem Po auf einem konisch zugespitzten millimeterdicken Draht aus Palladium nach dem Verfahren

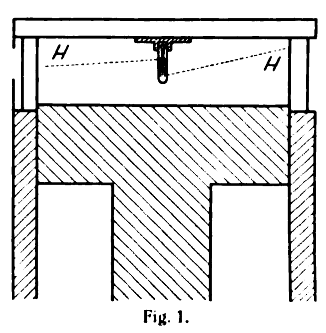



Fig. 1.

von E. Rona und E. A. W. Schmidt. Eine Präparatstärke von 0,1 bis 0,2 mg Ra-äquivalent (Sättigungsstrom 150 bis 300 elst. Einh.) ist ausreichend. Die Kapillare wird unter Verhütung eines Zusammenschmelzens der Paraffinschicht zugeschmolzen, wobei eine äußere Verseuchung mit Polonium sorgfältigst vermieden wird. Schematische Darstellung der Anordnung in Fig. 1.

Die in der Paraffinschicht erregten $H$-Strahlen, deren Reichweite maximal 16 cm beträgt, treten durch die Wände der Glaskapillare allseitig hinaus, so daß im Augenblick der größten Expansion eine bis mehrere radial verlaufende Nebelstreifen entstehen von deutlich feinerer Struktur als die unter gleichen Bedingungen sichtbaren $\alpha$-Bahnspuren. Ihr höheres Durchdringungsvermögen kann mittels über die Glaskapillare geschobenen zylindrischen Absorptionsblättern aus Metallfolie veranschaulicht werden.

Mit dieser Anordnung wurden mehrmals bei öffentlichen Vorträgen die $H$-Strahlenbahnen demonstriert, sowohl direkt als in Projektion mittels eines „Ernostar“-Objektivs von der Lichtstärke 1 : 2 und Brennweite

14 cm. Fig. 2 zeigt in Reproduktion einige Aufnahmen von *H*-Bahnspuren aus einer Paraffinkapillare mittels einer mit dem Shimizu-Apparat synchronisierten Kinokamera mit einem Zeiss-„Biotar“-Objektiv, Lichtstärke 1 : 1,8, Brennweite 4 cm. Da mit der beschriebenen Anordnung keine Abblendung der *H*-Strahlen bis zum Augenblick der größten Ex-



Fig. 2.

pansion stattfindet, kommen Bahnspuren verschiedenen Alters und dementsprechend ungleicher Schärfe zum Vorschein.

Bei genügend langer Beobachtung mit derselben Anordnung sind öfters geknickte *H*-Bahnspuren beobachtet worden. Sie ist auch in Verbindung mit dem neuen vereinfachten, von der Firma Cambridge Instrument Co in London gelieferten Shimizu-Apparat ebensogut verwendbar und dürfte in dieser Kombination für Demonstration der *H*-Strahlen von Nutzen sein.

## Ein *H*-Spinthariskop.

Um die Szintillationen von *H*-Teilchen in größerer Zahl abwechselnd mit denen von $\alpha$-Teilchen bequem beobachten zu können, ist die in Fig. 3 abgebildete Anordnung konstruiert worden.

*M* ist eine Messingdose mit abschraubbarem Deckel, in den eine lichtstarke Lupe von Reichert, Vergrößerung 18fach, eingepaßt ist. Unter der Lupe befindet sich ein Szintillationsschirm *Z* mit besonders kräftig szintillierendem Zinksulfid von De Haën (Hannover). Ein fächerförmiger Träger aus Messingblech ist unter dem Schirm in zwei Lagen einstellbar mittels eines Stiftes *S*. Der Fächer trägt

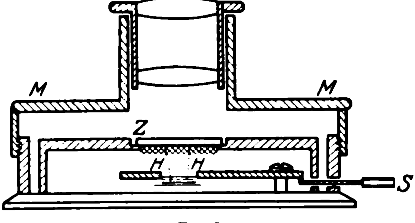



Fig. 3.

zwei Strahlungsquellen, welche in den verschiedenen Lagen des Fächers abwechselnd unter den Szintillationsschirm gebracht werden, erstens eine Quelle von $\alpha$-Teilchen, ein sehr schwaches Poloniumpräparat unter einem ganz dünnen Deckglimmer, zweitens eine Quelle von „natürlichen“

*H*-Teilchen. Letztere ist von der im Institut für Radiumforschung seit Jahren gebrauchten Form: ein kräftiges Poloniumpräparat von etwa 200 stat. Einh. Sättigungsstrom auf ein kleines Scheibchen aus Palladium durch Destillation (oder auch elektrochemisch auf Silber) niedergeschlagen. Unmittelbar über der nach oben gekehrten aktiven Seite befindet sich ein Paraffindünnschnitt von 20 $\mu$ unter einem Deckglimmer von etwas mehr als 4 cm Luftäquivalent, so daß auch die durch Löcher in der Paraffinschicht durchfliegenden $\alpha$-Teilchen in dem Deckglimmer stecken bleiben, während die weitreichenden natürlichen *H*-Teilchen zum Schirm gelangen und dort Szintillationen erregen.

Es ist zweckmäßig, die Stärke der beiden Strahlenquellen so zu wählen, daß angenähert die gleiche Zahl Szintillationen von $\alpha$- und *H*-Teilchen sichtbar wird, mit der hier angegebenen Präparatstärke 10 bis 20 pro Sekunde.

Nach 5 bis 10 Minuten Dunkeladaptierung sind die Szintillationen beider Teilchengattungen gut sichtbar und der Unterschied an Helligkeit ist deutlich zu erkennen.

Mit der Abklingung des Poloniums nimmt die Zahl der Szintillationen allmählich ab, im Laufe eines Jahres auf etwa 15 % des Anfangswertes. Mittels eines sehr kräftigen Ra-*D*–*F*-Präparates als Quelle der $\alpha$-Strahlen unter dem Paraffin wäre prinzipiell für eine größere Konstanz der *H*-Teilchenzahl gesorgt, allerdings auf Kosten eines durch die $\beta$-Strahlen aus Ra *E* hervorgebrachten diffusen Leuchtens des Schirmhintergrundes mit dementsprechender Verschlechterung der Sichtbarkeit der *H*-Szintillationen.

# Der Heliumkern als Baustein anderer Atomkerne.

Von **Hans Pettersson** in Göteborg.

(Eingegangen am 18. April 1928.)

**Auf Grund der neuen Atomgewichtsbestimmungen von Aston werden einige Argumente gegen einen allgemeinen Heliumaufbau der Materie vorgebracht.**

Als die kleinsten Bausteine der Materie werden heutzutage allgemein die Wasserstoffkerne oder Protonen und die Elektronen angesehen. Gewöhnlich nimmt man aber auch an, daß diese positiven und negativen Elementarladungen weitgehend zu Heliumkernen gruppiert sind, d. h. man betrachtet den He-Kern als einen intermediären Baustein der Kerne anderer Atomarten. Grundlegend für diese Annahme dürften vor allem zwei Tatsachen sein, erstens das Auftreten von He-Kernen als Bruchstücke der Atomkerne beim radioaktiven Zerfall, zweitens, daß relativ zahlreiche Elemente, und unter ihnen mehrere, die am häufigsten in der Natur vorkommen, Atomgewichte haben, welche Multiplen von dem Atomgewicht des Heliums sind.

Die Tatsache, daß bei allen genügend eingehend untersuchten Fällen von künstlicher Elementverwandlung durch Atomzertrümmerung nur H-Teilchen, aber keine sekundären $\alpha$-Teilchen beobachtet wurden, erschien gewissermaßen gegen diese Annahme des Heliumaufbaues der Materie zu sprechen. Wohl um diesem Argument zu begegnen, wurde früher, in Übereinstimmung mit den derzeit bekannten Fällen von Atomzertrümmerung, angenommen, daß nur Atomarten von der Masse $m_A = 4 . n + p$ zertrümmerbar wären, wo $p = 1$, 2 oder 3, aber nicht 0 sein darf, überwiegend aber den Wert 3 hatte*. Denn nur solche Atome wären mit überschüssigen, d. h. in keinem He-Subnukleus eingebauten Protonen versehen, deren Abtrennung mit der verfügbaren kinetischen Energie eines schnellen $\alpha$-Teilchens unter Umständen möglich wäre. Dagegen wäre die Zertrümmerung eines „He-Multiples“ der Masse $m_A = 4 . n$ mit der Zerlegung eines $\alpha$-Teilchens selbst gleichbedeutend, die allgemein für undurchführbar gehalten wird.

Als sich dann später die Zahl der sicher zertrümmerbaren Elemente wesentlich erweiterte, war man, um diese Tatsache mit der Annahme eines weitgehenden Heliumaufbaues der Atomkerne zu vereinigen, genötigt anzunehmen, daß in den Fällen, wo H-Teilchen aus Elementen von dem

* E. Rutherford und J. Chadwick, Phil. Mag. **42**, 819, 1921.





Atomgewicht $m_A = 4 . n$ erhalten wurden, diese Atomtrümmer aus vorhandenen Beimischungen von Isotopen mit anderer Masse stammten. Isotopenfreie Heliummultiplen, wie vor allem Kohlenstoff und Sauerstoff, galten als unzertrümmerbar. Mit dieser letzterwähnten Vermutung standen die in Wien gefundenen experimentellen Tatsachen in Widerspruch*.

Die neulich von F. W. Aston mit seinem verbesserten Massenspektrographen erreichte außerordentlich große Genauigkeit in Bestimmungen der Masse verschiedener Atomarten** scheint einige Anhaltspunkte für die Diskussion dieser Hypothese von dem Heliumaufbau der Materie zu ergeben.

Erstens beweisen die Messungen Astons für verschiedene Elemente, wie nahe der mittlere Packungseffekt, pro Einheit des Atomgewichtes berechnet, mit dem für das Heliumatom gefundenen Werte übereinstimmt, und zwar daß sie diese, wenn auch nur wenig, übertrifft (bei allen untersuchten Elementen, außer den allerleichtesten). Aston selbst legt Gewicht auf die Tatsache, daß bei Sauerstoff die Packung stärker ist als bei Helium, mit folgenden Worten: „Wäre das nicht der Fall gewesen, so wäre somit die Möglichkeit ausgeschlossen, daß der Kern vom ersterwähnten Element nur aus vier unveränderten Heliumkernen oder $\alpha$-Teilchen aufgebaut ist, denn in dem Falle wäre kein Verlust an Energie, d. h. Massendefekt im Sauerstoffkern vorhanden, dem die bindenden Kräfte, welche die vier Teilchen zusammenhalten, entsprechen" ***.

Andererseits spricht aber eben die von Aston bestätigte, überraschend exakte Gültigkeit der Regel der ganzen Zahlen für die Atommassen („the whole number rule"), nicht für einen Aufbau aus lauter Heliumkernen. Nehmen wir als Beispiel die von Aston gefundenen Werte der Atommassen von den Kryptonisotopen in der hier wiedergegebenen, seiner Arbeit entlehnten Tabelle 1, so sehen wir, daß jede Vermehrung der Kernbestandteile um ein bzw. zwei Paare vom Proton-Elektron, von Kr[78] angefangen, zu praktisch derselben Erhöhung der Masse, nämlich um 1,000 oder 1,001 Einheiten (Sauerstoff = 16,0000 angenommen), führt. Es ist offenbar ausgeschlossen, daß sämtliche dieser neu zugefügten Kernbestandteile zu der Bildung von neuen He-Subnukleiden Veranlassung geben können. Der dabei eintretende Massenverlust von rund 0,008 Masseneinheiten pro Proton-Elektronpaar erscheint sozusagen als das Eintrittsgeld

* H. Pettersson und G. Kirsch, Atomzertrümmerung, Leipzig, Akad. Verlagsges., 1926; ZS. f. Phys. **42**, 641, 1927.

** F. W. Aston, Proc. Roy. Soc. (A) **115**, 487, 1927; Nature **120**, 956, 1927.

*** Nature, l. c. S. 958.

das dieses zu erstatten hat, um in einem Atomkern aufgenommen zu werden. Der Heliumkern selbst wäre somit nur ein Beispiel, und ein nicht besonders typisches Beispiel, für diesen universellen Massenverlust des Wasserstoffs bei dem Wasserstoffaufbau der Materie. Andererseits gäbe die nahe Übereinstimmung der Massen der Heliummultiplen mit $n \, . \, m_{He}$ keinen Grund, ihre Kerne aus unveränderten $\alpha$-Teilchen bestehend anzunehmen, da ja ihre Massen ebenso nahe mit Multiplen von der Masse des kerngebundenen Wasserstoffs übereinstimmen.

Fällt aber dieses aus den Verhältnissen der Massen von verschiedenen Atomarten geholte Argument für einen weitgehenden Heliumaufbau der Materie weg, so bleibt eigentlich nur der von radioaktiven Tatsachen gegebene Grund für die $\alpha$-Teilchen als vorgebildete Bestandteile der Kerne der schwersten Elemente zurück. Hierzu wurde jedoch schon von mehreren Autoren die Möglichkeit betont, daß die beim radioaktiven Zerfall ausgeschleuderten $\alpha$-Teilchen nicht als vorgebildet anzusehen sind, sondern erst im Moment des Zerfalls entstehen. Der radioaktive Zerfall unter Verlust eines $\alpha$-Teilchens wäre nach dieser Auffassung nur das äußere Symptom von der Bildung eines Heliumkernes aus dessen Komponenten, wofür eben die schwersten Atomkerne wegen der hohen Konzentration von Protonen und Elektronen in ihrem Innern eine besonders große Wahrscheinlichkeit erbieten dürfen.

Auf die Beziehungen zwischen Packungsverhältnissen und Zertrümmerbarkeit der Elemente soll in diesem Zusammenhang nicht näher eingegangen werden. In einer anderen Veröffentlichung des Verfassers wird darauf hingewiesen, daß auf die letzten Massenbestimmungen Astons fußende energetische Betrachtungen eine Zertrümmerung unter Abtrennung eines H-Teilchens von Kohlenstoff und Sauerstoff keinesfalls ausschließen, falls man berücksichtigt, daß in beiden Fällen das zertrümmernde $\alpha$-Teilchen mit dem Restkern dauernd vereint bleiben kann, wie dies von Blackett für die Zertrümmerung von Stickstoff nachgewiesen wurde *.

Hier soll nur auf zwei diesbezügliche Tatsachen hingewiesen werden. Falls man annimmt, daß Sauerstoff wirklich aus vier unveränderten He-Kernen aufgebaut ist und die überschüssige Packung, welche diese vier Kerne zusammenhalten soll, ausrechnet, findet man (in Atomgewichtseinheiten) den Wert 0,0086. Dieser ist nur wenig größer als das Massenäquivalent der kinetischen Energie eines $\alpha$-Teilchens aus ThC, welche

* P. M. S. Blackett, Proc. Roy. Soc. (A) **107**, 349, 1925.

bei einem zentralen Kernstoß mit einem Sauerstoffatom für Zertrümmerungsarbeit verwendbar wäre, oder in derselben Einheit 0,0075. Letzterwähnte Energiemenge müßte aber vollkommen ausreichen, um ein Sauerstoffatom in ein Heliumatom und ein Kohlenstoffatom zu verwandeln (siehe die Tabelle), $16,0000 - 4,00216 - 12,0036 = -0,0058$.

Nimmt man aber weiter an, der Kohlenstoffkern besteht aus drei durch den überschüssigen Packungseffekt zusammengehaltenen Heliumkernen, und berechnet die zahlenmäßige Größe dieses Effekts, so findet man $12,0036 - 3 . 4,00216 = -0,0029$. Mit der verfügbaren kinetischen Energie eines Thorium C-$\alpha$-Teilchens zentral auf einen Kohlenstoffkern stoßend, in Masseneinheiten 0,0070, wäre vom energetischen Gesichtspunkt aus eine radikale Zerlegung des Kohlenstoffatoms in seine drei konstituierenden Heliumatome durchführbar, und es bliebe sogar genügend kinetische Energie übrig, um einem oder mehreren von diesen „sekundären $\alpha$-Teilchen“ aus Kohlenstoff eine ihre Beobachtung ermöglichende Geschwindigkeit zu verleihen.

Ein zweiter Fall betrifft Fluor. Für dieses Element hat Aston die Masse 19,0000 gefunden. Betrachtet man Fluor genetisch als aus einem Sauerstoffatom und drei Wasserstoffatomen entstanden, so findet man, daß die letzteren genau denselben Packungseffekt pro Proton besitzen wie der Sauerstoffkern selbst. Betrachtet man also die Größe dieses mittleren Packungseffektes als bestimmend für die Zertrümmerbarkeit, so wäre die Abtrennung eines H-Teilchens aus Fluor ebenso möglich oder ebenso unmöglich wie aus Sauerstoff. Nun gehört aber bekanntlich Fluor zu den sechs ersten Elementen, die von Rutherford und Chadwick als zertrümmerbar erkannt wurden, und zwar gibt Fluor, mit $\alpha$-Teilchen aus Ra C bestrahlt, H-Teilchen von einer derart hohen maximalen Reichweite, daß ihre Abtrennung aus dem Fluorkern einer aus diesem Kern entwickelten Energiemenge von bis zu 20 % der Energie des $\alpha$-Teilchens selbst entspricht. Um diese Tatsache mit dem erwähnten hohen Werte des Packungseffekts für die drei „überschüssigen“ Protonen im Fluorkern in Einklang zu bringen, müßte man entweder voraussetzen, daß zwei unter ihnen noch stärker gebunden sind, d. h. einen noch größeren Anteil an dem Packungseffekt besitzen, als selbst die in den vier He-Subnukleiden eingebauten Protonen, um somit einen genügend kleinen Packungseffekt für das dritte, abtrennbare Proton übrigzulassen, oder man müßte annehmen, daß die vier Heliumkerne noch fester gebunden sind im Fluorkern als im Sauerstoffkern und ihnen somit einen Anteil an dem überschüssigen Packungseffekt zuweisen. Letztere Annahme steht aber nicht in guter

Übereinstimmung mit dem von Aston angegebenen, eher unter- als übernormalen Packungseffekt des nächsten He-Multiples $Ne^{20}$, wofür $m_A = 20{,}0004$ in der Tabelle 1 angegeben wird.

Tabelle 1.

| Atom | Packing fraction* × 10⁴ | Masse 0 = 16 | Atom | Packing fraction × 10⁴ | Masse 0 = 16 |
|---|---|---|---|---|---|
| H . . . | 77,8 ± 1,5 | 1,007 78 | $A^{40}$ . . . | — 7,2 ± 1 | 39,971 |
| He . . . | 5,4 ± 1 | 4,002 16 | As . . . | — 8,8 ± 1,5 | 74,934 |
| $Li^6$ . . . | 20,0 ± 3 | 6,012 | $Kr^{78}$ . . | — 9,4 ± 2 | 77,926 |
| $Li^7$ . . . | 17,0 ± 3 | 7,012 | $Br^{79}$ . . | — 9,0 ± 1,5 | 78,929 |
| $B^{10}$ . . . | 13,5 ± 1,5 | 10,013 5 | $Kr^{80}$ . . | — 9,1 ± 2 | 79,926 |
| $B^{11}$ . . . | 10,0 ± 1,5 | 11,011 0 | $Kr^{81}$ . . | — 8,6 ± 1,5 | 80,926 |
| C . . . . | 3,0 ± 1 | 12,003 6 | $Kr^{82}$ . . | — 8,8 ± 1,5 | 81,927 |
| N . . . . | 5,7 ± 2 | 14,008 | $Kr^{83}$ . . | — 8,7 ± 1,5 | 82,927 |
| O . . . . | 0,0 | 16,000 0 | $Kr^{84}$ . . | — 8,5 ± 1,5 | 83,928 |
| F . . . . | 0,0 ± 1 | 19,000 0 | $Kr^{86}$ . . | — 8,2 ± 1,5 | 85,929 |
| $Ne^{20}$ . . | 0,2 ± 1 | 20,000 4 | I . . . . | — 5,3 ± 2 | 126,932 |
| $Ne^{22}$ . . | (2,2 ? | 22,004 8) | $Sn^{120}$ . . | — 7,3 ± 2 | 119,912 |
| P . . . . | — 5,6 ± 1,5 | 30,982 5 | $Xe^{134}$ . . | — 5,3 ± 2 | 133,929 |
| $Cl^{35}$ . . . | — 4,8 ± 1,5 | 34,983 | $Hg^{200}$ . . | + 0,8 ± 2 | 200,016 |
| $A^{36}$ . . . | — 6,6 ± 1,5 | 35,976 | $Pb^{206}$ . . | + 0,8 ± 2 | 200,016 |
| $Cl^{37}$ . . . | — 5,0 ± 1,5 | 36,980 | | | |

Es erscheint wohl rationeller, weder beim Kohlenstoff oder Sauerstoff noch beim Fluor dem mittleren Packungseffekt pro Proton irgend eine besondere Bedeutung für die Zertrümmerbarkeit beizulegen, sondern als maßgebend für die energetische Möglichkeit einer Atomzertrümmerung die Differenz der Massen, welche den Zustand vor und nach der Zertrümmerung kennzeichnen, anzusehen, mit Berücksichtigung der möglichen Addition des zertrümmernden $\alpha$-Teilchens zum Restkern. Falls dabei ein Massendefekt größer als das Massenäquivalent des übertragbaren Teiles von der kinetischen Energie des $\alpha$-Teilchens herauskommt, wäre die Zertrümmerung als energetisch undurchführbar anzusehen.

Aus dem Gesagten würde folgen, daß für eine künftige Energetik der Atomzertrümmerung in erster Linie die Differenzen zwischen den Massen der Atome von benachbarten Elementen von Bedeutung sein müssen, nicht aber die Absolutwerte des Packungseffekts selbst oder die sogenannten „packing fractions" von Aston.

Das häufige Vorkommen der Multiplen von vier unter den Atomgewichten wie unter deren Differenzen bleibt allerdings eine noch zu er-

* Mit „packing fractions" bezeichnet Aston den mittleren Packungseffekt (pro Proton berechnet) bei Sauerstoff, vermindert um den für das betreffende Element geltenden Betrag.

klärende Tatsache*. Sie auf einen weitgehenden Heliumaufbau der Materie zurückzuführen, erscheint nach der oben geführten Diskussion, die keine Ansprüche auf Vollständigkeit machen kann, nicht sehr wohl begründet**.

Göteborgs Högskola, im März 1928.

* Ich möchte hier auf die Darstellung St. Meyers der diesbezüglichen Fragen hinweisen, Naturw. **15**, 623, 1927; ausführlich in „Scientia", im Druck. Siehe auch E. Schweidler und St. Meyer, Radioaktivität, II. Aufl., S. 211 und 542; Leipzig, Teubner, 1927.

** Falls wirklich der weit überwiegende Bestandteil aller Materie Heliumkerne sein sollte, zusammengehalten durch den überschüssigen Packungseffekt $m_A - n \cdot m_{He}$, der wesentlich kleiner ist als der die vier Protonen im He-Kern selbst zusammenhaltende Packungseffekt, so erscheint es nicht ganz begreiflich, warum elementares Helium so äußerst selten in der Natur vorkommt, selbst wenn man die Leichtigkeit, womit es wegen seiner hohen Molekulargeschwindigkeit und seiner chemischen Trägheit entweichen kann, vollauf berücksichtigt.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

# Die Temperatur der Acetylen-Sauerstoffflamme.

Von **F. Henning** und **C. Tingwaldt.**

Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 5. April 1928.)

Die Temperatur der Acetylen-Sauerstoffflamme wird nach der Kurlbaumschen Methode der Spektrallinienumkehr im sichtbaren Spektralgebiet und im Ultrarot gemessen.

Ältere Beobachtungen. Während genaue Temperaturbestimmungen an der nichtleuchtenden Bunsenflamme bereits mehrfach ausgeführt sind*, liegen über die Temperatur der heißeren nichtleuchtenden Flammen, insbesondere der Flamme des Acetylen-Sauerstoffgebläses bisher noch keine Bestimmungen hoher Genauigkeit vor.

Haber und Hodsman** führten in die Flamme ein wassergekühltes Rohr, durch das sie die an bestimmten Stellen gebildeten Verbrennungsprodukte entnahmen. Aus der Zusammensetzung dieser Gase, der Verbrennungswärme und der spezifischen Wärme der Verbrennungsprodukte schlossen sie auf die Temperatur. Sie kamen zu dem Ergebnis, daß die Acetylen-Sauerstoffflamme beim theoretischen Verhältnis von Acetylen und Sauerstoff die Temperatur von 3000°C überschreiten müsse. Die Abkühlung, welche die Flamme durch Einführung des kalten Rohres erleidet, dürfte schwer abzuschätzen sein.

Aus der Verbrennungswärme, den spezifischen Wärmen und der Reaktionsgleichung

$$C_2H_2 + 2{,}5 \,.\, O_2 = 2\,CO_2 + H_2O$$

hat Pollitzer*** nach einer bereits von Haber angewandten Methode unter Berücksichtigung der Dissoziation von $CO_2$ und $H_2O$ die Flammentemperatur zu 3105°C berechnet. Für die im Innern der Flamme im wesentlichen gültige Reaktionsgleichung $C_2H_2 + O_2 = 2\,CO + H_2$ fand er entsprechend 4030°C. Hierbei ist der Ausstrahlung der Flamme nicht Rechnung getragen.

* W. J. Waggener, Wied. Ann. **58**, 579, 1896; F. Berkenbusch, ebenda **67**, 649, 1899; F. Kurlbaum und G. Schulze, Verh. d. D. Phys. Ges. **8**, 239, 1906; H. Schmidt, Ann. d. Phys. **29**, 971, 1909, Verh. d. D. Phys. Ges. **11**, 87, 1909; H. Kohn, Ann. d. Phys. **44**, 749, 1914.

** F. Haber und H. I. Hodsman, ZS. f. phys. Chem. **67**, 343, 1909.

*** F. Pollitzer, ZS. f. angew. Chem. **35**, 683, 1922.

Ludwig* hat im Rahmen einer größeren Untersuchung über den Acetylen-Sauerstoff-Schweißbrenner eine kurze Notiz über die Temperatur der Flamme veröffentlicht, und zwar nach einigen von Kurlbaum ausgeführten Messungen. Aus der etwas undeutlichen Beschreibung kann man entnehmen, daß Kurlbaum nach der Methode der Linienumkehr arbeitete. Er fand, „daß die Temperatur der Schweißflamme dicht an derjenigen des elektrischen Bogenlichtes liegt (etwa 3200 bis 3400° C)“.

Ausführliche Angaben über die Temperaturverteilung in der normalen Acetylen-Sauerstoffflamme sind in einem Buch von Kautny** enthalten. Es wird betont, daß die Angaben auf „einer einwandfreien Feststellung“ beruhen. Leider fehlt in dem Buch jede nähere Mitteilung über die Art dieser Feststellung. Auch war es nicht möglich, sie anderweitig in Erfahrung zu bringen. Nach Kautny beträgt die Maximaltemperatur der Flamme 3000° C.

## A. Linienumkehr im sichtbaren Gebiet.

Methode. Die Temperatur der nichtleuchtenden Bunsenflamme hat man mehrfach aus der Temperatur fester Strahler, insbesondere von Platinmetallen bestimmt, die man in die Flamme einführte. Dies Verfahren ist bei der Acetylen-Sauerstoffflamme wegen ihrer hohen Temperatur kaum anwendbar. Die Schmelztemperaturen von Wolfram und Kohlenstoff liegen zwar höher als die Temperatur der Acetylen-Sauerstoffflamme, doch bildet die Oxydierbarkeit dieser Stoffe ein schwer zu überwindendes Hindernis.

Von den an der Bunsenflamme bereits erprobten Methoden bleibt für die Acetylen-Sauerstoffflamme die Methode der Linienumkehr nach Kurlbaum und Schulze, ferner die von H. Schmidt angewandte Methode der Bestimmung von Emission und Absorption verfügbar. Wir haben uns fast ausschließlich der ersteren dieser beiden Methoden bedient. Sie besteht darin, daß man durch ein Spektrometer einen kontinuierlich strahlenden Körper betrachtet, wenn sich zwischen dem Spektrometer und dem Strahler noch die durch ein Metallsalz gefärbte Flamme befindet. Im allgemeinen wird man dann die Spektrallinien als helle oder als dunkle Linien sehen. Die Helligkeit des Vergleichsstrahlers ist nun so lange zu variieren, bis die zur Temperaturbestimmung speziell herangezogene Spektrallinie der Wellenlänge $\lambda$ auf dem Umkehrpunkt zwischen hell und dunkel verschwindet. Die Beobachtung gelingt leicht, wenn

* Ludwig, Der Acetylen-Sauerstoff-Schweißbrenner. Berlin, Springer. 1912.
** Th. Kautny, Leitfaden für Acetylen-Schweißer. Halle, Marbold, 1925.



man sowohl den Vergleichsstrahler als auch die Flamme in natürlicher Größe auf dem Spalt des Spektrometers abbildet. Es gilt dann die Gleichung

$$E_F + D_F E_S = E_S, \tag{1}$$

wenn $E_F$, $E_S$ die spektralen Helligkeiten der Flamme bzw. des Vergleichsstrahlers bei der Wellenlänge $\lambda$ und $D_F$ die Durchlässigkeit der Flamme bei derselben Wellenlänge bedeuten. Bezeichnet man das Absorptionsvermögen der Flamme mit $A_F$ und ihr Reflexionsvermögen mit $R_F$, so erhält man

$$E_F/A_F = (1 + R_F/A_F) . E_S. \tag{2}$$

Ist das Reflexionsvermögen der Flamme so gering, daß es gegen das Absorptionsvermögen $A_F$ vernachlässigt werden kann, so ist

$$E_F/A_F = E_S. \tag{3}$$

Nach dem Kirchhoffschen Gesetz folgt aus (3), daß die wahre Flammentemperatur gleich der schwarzen Temperatur des Vergleichsstrahlers ist.

Gegen die Anwendbarkeit dieser Methode können im wesentlichen drei Bedenken erhoben werden. Es ist fraglich, 1. ob durch die Färbung der Flamme deren Temperatur genügend ungeändert bleibt, 2. ob das Kirchhoffsche Gesetz mit ausreichender Näherung auf die Emission und Absorption in einer Spektrallinie angewandt werden darf, und 3. ob die Reflexion an der Oberfläche der Flamme zu vernachlässigen ist.

Um diese Fragen zu entscheiden, wurde eine Reihe von Vorversuchen ausgeführt.

1. Bezüglich der Temperaturänderung der Flamme infolge der Färbung sei zunächst erwähnt, daß man nach Beobachtungen von H. Kohn bei der Bunsenflamme innerhalb der Fehlergrenze zu gleichen Temperaturwerten gelangt, gleichgültig, ob man die Flammentemperatur nach der Methode der Spektrallinienumkehr oder aus der Temperatur eines in die ungefärbte Flamme gehaltenen Platindrahtes ermittelt, dessen Wärmeverluste durch elektrische Heizung kompensiert werden. Hiernach wird also die Temperatur der Bunsenflamme durch die Färbung nicht geändert. Es war nicht zu erwarten, daß man bei der Acetylen-Sauerstoffflamme zu einem anderen Ergebnis geführt wurde. Da sich zur experimentellen Bestätigung dieser Folgerung für die Acetylen-Sauerstoffflamme das von H. Kohn benutzte Verfahren nicht anwenden läßt, wurde hier die Gesamtstrahlung der gefärbten und ungefärbten Flamme gemessen. Zu dem Zweck wurde das Bild eines eng begrenzten Bereiches der Flamme durch

einen Hohlspiegel auf den temperaturempfindlichen Teil eines Vakuumthermoelements mit Flußspatfenster (geliefert von der Firma Kipp & Zonen) projiziert und der Thermostrom in einem Schleifengalvanometer gemessen. Es zeigte sich keine Abnahme der Strahlungsintensität, wenn die Flamme gefärbt wurde, sondern im Gegenteil eine geringe Vergrößerung, die darauf zurückgeführt wird, daß die Flamme durch das Einführen des Salzes eine unvermeidbare Deformierung erleidet. Tabelle 1 gibt die unter den verschiedenen Versuchsbedingungen beobachteten Ausschläge des Schleifengalvanometers.

Tabelle 1.

| | Flamme gefärbt mit Li-Salz | Flamme ungefärbt |
|---|---|---|
| Acetylenbrenner . . | 40 Sktle. | 38,5 Sktle. |
| Bunsenbrenner . . | 25 „ | 24,5 „ |

2. Die Anwendbarkeit des Kirchhoffschen Satzes in der durch Gleichung (3) gegebenen Form ist nur erlaubt, wenn sich das Absorptionsvermögen $A_F$ und das Emissionsvermögen $E_F$ auf genau den gleichen Vorgang beziehen. Es muß gefordert werden, daß die in einer bestimmten Spektrallinie absorbierte Energie restlos in Wärme oder in Strahlung von derselben Wellenlänge verwandelt wird, während in der Spektrallinie emittierte Energie umgekehrt nur der Wärmebewegung der Moleküle oder der bei der betrachteten Wellenlänge absorbierten Energie entstammen darf. Man darf also nur solche Spektrallinien auswählen, bei denen in Emission ausschließlich der umgekehrte Energieübergang möglich ist, wie bei der Absorption, d. h. Resonanzlinien.

Chemische Vorgänge, die unter Umständen die Anwendbarkeit des Kirchhoffschen Satzes beeinträchtigen, können in den Flammen vorhanden sein, doch ist derjenige Anteil der chemischen Energie, der nicht als Wärme in die Erscheinung tritt, bei der Bunsenflamme sehr gering. Im übrigen wird man der Bedingung reiner Temperaturstrahlung um so näher kommen, je höher unter sonst gleichen Bedingungen die Temperatur der Flamme ist*.

H. Schmidt** fand die Gesetze der schwarzen Strahlung in den beiden Banden des Bunsenbrenners bei 2,7 $\mu$ und 4,4 $\mu$ als quantitativ gültig. H. Kohn*** stellte durch umfangreiche Versuche fest, daß im

* Siehe hierzu J. Franck und P. Jordan, Anregung von Quantensprüngen, S. 192 ff. Berlin, J. Springer, 1926.

** H. Schmidt, Ann. d. Phys. **29**, 1027, 1908.

*** H. Kohn, ebenda **44**, 782, 1914.

Intervall von 900 bis 1800° C die in der Flamme leuchtenden Alkalimetalldämpfe dem Kirchhoffschen Gesetz gehorchen. Es wird also ohne Bedenken erlaubt sein, auch für die viel heißere Acetylen-Sauerstoffflamme das Kirchhoffsche Gesetz anzuwenden, falls die Methode der Linienumkehr auf eine Resonanzlinie angewendet wird.

3. Das Reflexionsvermögen der gefärbten Bunsenflamme wurde durch besondere Versuche zu messen versucht; es ergab sich indessen als so klein, daß ein von Null verschiedener Wert nicht festgestellt werden konnte. Bei diesen Beobachtungen wurde die gefärbte Bunsenflamme durch eine Bogenlampe bestrahlt, indem ein Bild des positiven Kraters durch eine Linse auf der Flamme entworfen wurde. Es konnte keine Aufhellung der gefärbten Flamme an der bestrahlten Stelle bemerkt werden, gleichgültig, ob die Beobachtung nach der Methode der Linienumkehr oder durch direkte Helligkeitsmessung mit dem Glühfaden-Pyrometer durchgeführt wurde. Die Meßordnung gestattete, ein Reflexionsvermögen von 1 % noch festzustellen und lieferte bei der Kerzenflamme, bei der die Reflexion an Molekülkomplexen und nicht an Atomen stattfindet, einen deutlich beobachtbaren positiven Effekt.

Die drei genannten Bedenken können also als zerstreut gelten; Gleichung (3) ist somit für Resonanzlinien anwendbar.

Es wurde auch versucht, Gleichung (3) für das Gebiet der ultraroten Strahlung bei der Kohlensäurebande zwischen 4 und 5 $\mu$ anzuwenden, für die nach den bereits genannten Versuchen von H. Schmidt das Kirchhoffsche Gesetz gilt. In diesem Falle war eine Färbung der Flamme nicht erforderlich. Über die besondere Anordnung dieser Messungen, die einen geringeren Grad von Genauigkeit haben als die Messungen im sichtbaren Gebiet, wird weiter unten kurz berichtet.

Vorversuche. Zunächst wurden Vorversuche an der Bunsenflamme ausgeführt. Als Brenner wurde der gewöhnliche Bunsenbrenner, nicht der für ähnliche Versuche häufig verwendete sogenannte Mekerbrenner gewählt, um ähnliche Verhältnisse wie bei dem Schweißbrenner zu haben. Als Vergleichsstrahler diente hier eine Wolframbandlampe, deren schwarze Temperaturen in Abhängigkeit von der Stromstärke vorher mit dem Pyrometer von Holborn-Kurlbaum ermittelt waren. Die Versuchsanordnung ist aus Fig. 1 zu erkennen. Durch die Linse $L_1$ wurde das Bild des glühenden Wolframbandes in natürlicher Größe an den Ort der Flamme gebracht, dessen Temperatur ermittelt werden sollte. Die Linse $L_2$, die von genau der gleichen Beschaffenheit wie $L_1$ ist, projizierte dann weiter das Bild der Flamme und des Bandes wiederum

in natürlicher Größe auf den Spalt des Spektrometers. Zur Temperaturbestimmung an der Bunsenflamme wurde die grüne Thalliumlinie ($\lambda = 0{,}535\,\mu$), die Natriumlinie ($\lambda = 0{,}589\,\mu$) und die rote Lithiumlinie ($\lambda = 0{,}6708\,\mu$) verwandt. Das Metallsalz wurde zunächst in Form

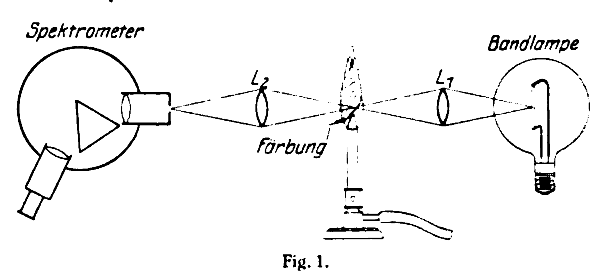



Fig. 1.

einer Perle an einem Platindraht von außen in die Flamme hineingeführt. Hierbei konnte die Beobachtung von Kurlbaum und Schulze bestätigt werden, daß man je nach Art des Salzes verschiedene Werte der Temperatur erhält. H. Kohn wies später bei der Flamme des Mekerbrenners nach, daß die Differenzen in den Temperaturwerten verschwinden, wenn man die Flamme nur in einem schmalen Bereich färbt. Auch diese Feststellung konnte bestätigt werden. Hierzu wurde das Salz in eine kleine Platintüte gefüllt, die im Bunsenbrenner selbst so angebracht war, daß sie gerade in die Spitze des leuchtenden Konus ragte (siehe Fig. 2). Bei der in dieser Art gefärbten Flamme wurden an dem Flammenort × (siehe Fig. 2) bei Verwendung der Spektrallinien $\lambda = 0{,}589\,\mu$ und $\lambda = 0{,}671\,\mu$ folgende Temperaturwerte gefunden:

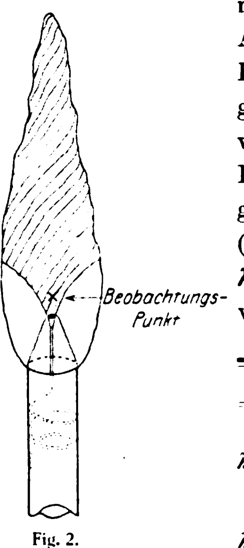



Fig. 2.

Tabelle 2.

| | Abs. Temperaturen | Mittel |
|---|---|---|
| $\lambda = 0{,}589\,\mu$ . . | 1980<br>1980<br>1982 | 1980,7° abs. |
| $\lambda = 0{,}671\,\mu$ . . | 1978<br>1975<br>1982 | 1978,3° abs. |

Die Temperaturverteilung bei den nach Art der Bunsenflamme brennenden Flammen bedingt, daß man verschiedene Werte für die Temperatur erhält, wenn man die Flamme an dem vorderen, dem Spektrometer zugekehrten Rande oder an der hinteren, dem Vergleichsstrahler

zugewandten Seite färbt. Ist sie an dem vorderen Rande gefärbt, so sind die relativ kalten äußeren Flammenschichten dem Beobachter zugekehrt. Von der Strahlung der heißeren Innenschichten wird ein beträchtlicher Teil durch die Dämpfe absorbiert, bevor er in das Meßinstrument gelangt. Wird die Flamme dagegen an dem hinteren Rande gefärbt, so entspricht der Temperaturwert den heißeren Innenschichten der Flamme, da die Absorption in dem nichtleuchtenden Gebiet verschwindend klein ist. Bei der gewöhnlichen Bunsenflamme erhält man so Unterschiede, die je nach der Höhe des Flammenortes über dem Brennerrand bis 30° betragen können. Führt man das Salz zugleich an dem vorderen und an dem hinteren Rande ein, so daß die ganze Flamme gefärbt erscheint, dann erhält man denselben Temperaturwert, wie wenn man die Flamme nur an dem vorderen Rande färbt. Als Beispiel sei eine Messung an der mit Na-Salz gefärbten Bunsenflamme angeführt.

Tabelle 3. Flamme gefärbt.

| | Auf der hinteren Seite | Auf der vorderen Seite | Auf beiden Seiten |
|---|---|---|---|
| Abs. Flammentemperaturen | 2019° | 2001° | 2001° |

Hauptversuche. Bei den eigentlichen Versuchen (s. Fig. 3), bei denen uns der Techniker Herr Helmbrecht in vieler Beziehung tatkräftig unterstützte, wurde der Bunsenbrenner in der Anordnung der Fig. 1 durch einen Acetylen-Sauerstoff-Schweißbrenner der Firma Messer & Co., Berlin, ersetzt *. Acetylen und Sauerstoff wurden von den Vereinigten Sauerstoffwerken Berlin G. m. b. H. bzw. der Sauerstoffabrik Berlin G. m. b. H. in handelsüblichen Stahlbomben bezogen. Die Reinheit des Acetylens betrug 98 bis 99 %, diejenige des Sauerstoffs 97 bis 98 %. Um die Flamme genau regulieren zu können, wurden die Gase zunächst durch Rotamesser der Deutschen Rota-Werke, Aachen, hindurchgeleitet, bevor sie in den Schweißbrenner gelangten. Hierbei stand das Acetylen unter einem Überdruck von 0,5 Atm., der Sauerstoff unter einem Überdruck von 3 Atm. Die Düse des Brenners hatte einen Durchmesser von 1,9 mm. Die normal brennende Flamme war bei einem Verbrauch von 11,3 Liter/min an Acetylen und 11,3 Liter/min an Sauerstoff 18 bis 20 cm hoch, und die Höhe des hellen inneren Flammenkonus betrug 12 mm. Infolge der hohen Geschwindigkeit der Gasströmung, die sich zur Vermeidung von Rückzündungen und Explosionen auf 67 m/sec belief, war die Flamme

* Für die Überlassung des Schweißbrenners sind wir der Firma Messer & Co. zu Dank verpflichtet.

stets sehr steif und an den Rändern stark zerfasert. Als Vergleichsstrahler diente eine Bogenlampe mit horizontaler positiver Elektrode aus Reinkohle und vertikal stehender negativer Elektrode aus Dochtkohle. Die Kohleelektroden hatten einen Durchmesser von 6 mm und wurden mit 6 Amp. belastet.

Die bei den Vorversuchen benutzte Methode zur Färbung einer eng begrenzten Stelle der Flamme konnte wegen der hohen Temperatur des Schweißbrenners nicht zur Anwendung gelangen. Vielmehr wurde die Flamme dadurch gefärbt, daß Lithiumcarbonat auf einer kleinen Platinschaufel an den äußeren Flammenrand gebracht und dort verdampft wurde. Die Linienumkehr wurde nur bei der Li-Linie $\lambda = 0{,}6708\,\mu$ beobachtet. Es war nicht möglich, die gelbe Na-Linie zur Temperaturmessung zu benutzen, weil sie bereits im Lichtbogenspektrum als Absorptionslinie auftrat. Wegen der hohen Temperatur der Acetylen-

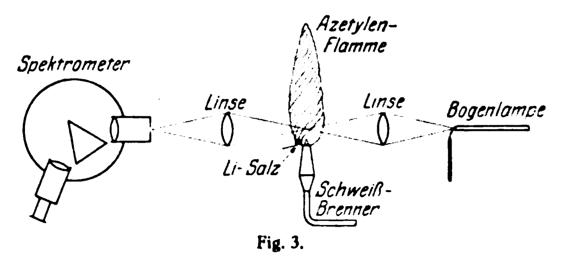



Fig. 3.

flamme ergaben sich technische Schwierigkeiten bei der Färbung durch andere Stoffe, so daß schließlich nur Lithiumcarbonat in Betracht kam. Die Färbung der ganzen Flamme etwa dadurch, daß man das Gas vor Eintritt in den Brenner durch eine wässerige Lösung des betreffenden Stoffes leitete, konnte nicht erwogen werden, da dann eine Temperaturmessung im Innern der Flamme nicht möglich gewesen wäre und außerdem die durch Erwärmung und Dissoziation des Wasserdampfes verbrauchte Wärme die mittlere Temperatur der Flamme erniedrigt hätte.

Die zur Beobachtung der Linienumkehr notwendige Schwächung der Bogenlampenintensität erfolgte durch einen rotierenden Sektor mit variablem Öffnungswinkel und durch Glasplattensätze von genau bekannter Durchlässigkeit. Bei der Messung wurde so verfahren, daß durch den rotierenden Sektor die Intensität des Vergleichsstrahlers so weit geschwächt wurde, daß die rote Li-Linie noch schwach dunkel zu sehen war. Die weitere Schwächung der Intensität des Vergleichsstrahlers geschah durch Glasplatten. Bei der Temperaturmessung an der heißesten

Stelle der Flamme wurde die Intensität der Bogenlampenstrahlung nur durch Glasplattensätze geschwächt. Bezeichnet man die Durchlässigkeit der Lichtschwächung mit $D$, die schwarze Temperatur des kontinuierlichen Strahlers mit $T_K$, die gesuchte Temperatur mit $T$, ferner die Wellenlänge der Lithiumlinie mit $\lambda = 0{,}6708 \cdot 10^{-4}$ cm, so gilt nach dem Wien-Planckschen Strahlungsgesetz, falls die Konstante $c$ zu 1,43 cm . grad angenommen wird,

$$\frac{1}{T_K} - \frac{1}{T} = \frac{\lambda}{c} \cdot \ln D = 1080{,}1 \cdot 10^{-7} \cdot \log D.$$

Die schwarze Temperatur des positiven Kraters der von uns benutzten Bogenlampe wurde im roten und grünen Licht bei den Wellenlängen $\lambda = 0{,}656\,\mu$ und $\lambda = 0{,}545\,\mu$ übereinstimmend zu $3818^0$ abs. gefunden. Die Messungen wurden mit einem Glühfadenpyrometer mit rotem und grünem Lichtfilter ausgeführt. Für die Lichtschwächung dienten zwei verschiedene Anordnungen, nämlich entweder ein rotierender Sektor mit der Durchlässigkeit $^1/_{100}$ nebst zwei Rauchgläsern, deren jedes eine Durchlässigkeit von je etwa $^1/_{10}$ besitzt, oder die Methode des Magnesiaschirmes, auf den durch eine Linse ein Bild des positiven Kraters entworfen wurde*. Die Messungsergebnisse sind:

Tabelle 4. Schwarze Temperatur der Bogenlampe.

| | Rotierender Sektor | | Magnesiaschirm |
|---|---|---|---|
| $\lambda = 0{,}656\,\mu$ . . . | $3842^0$ | $3815^0$ | $3801^0$ |
| $\lambda = 0{,}545\,\mu$ . . . | — | | 3814 |

Die angeführten Werte sind Mittelwerte aus je 12 Beobachtungen. Das Gesamtmittel beträgt $3818^0$ abs.

Bei Beobachtung der Linienumkehr kommt es auf diejenige Temperatur an, die die Strahlung des positiven Kraters besitzt, wenn sie die Linse (einfaches Brillenglas) zwischen Bogenlampe und Flamme (vgl. Fig. 3) durchsetzt hat. Dadurch wird die Strahlung um 10% geschwächt und die schwarze Temperatur von $3818^0$ abs. auf $3747^0$ abs. herabgesetzt. Dies ist somit die höchste Temperatur, die mit der beschriebenen Anordnung der Linienumkehr gemessen werden kann.

In der folgenden Tabelle 5 ist die Durchlässigkeit $D$ der benutzten Glasplatten nebst dem zugehörigen Wert von $T$ zusammengestellt unter der Voraussetzung, daß $T_K = 3747^0$ beträgt und daß keine andere Lichtschwächung, etwa ein rotierender Sektor, vorhanden ist. Die

* F. Henning und W. Heuse, ZS. f. Phys. **32**, 799, 1925.

Tabelle 5.

| Zahl der Glasplatten $n$ | Durchlässigkeit $D$ | Temperatur $T^0$ abs. | Zahl der Glasplatten $n$ | Durchlässigkeit $D$ | Temperatur $T^0$ abs. |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 0,897 | 3676 | 6 | 0,509 | 3349 |
| 2 | 0,787 | 3596 | 7 | 0,451 | 3286 |
| 3 | 0,706 | 3531 | 8 | 0,405 | 3233 |
| 4 | 0,624 | 3460 | 9 | 0,366 | 3184 |
| 5 | 0,561 | 3401 | | | |

Zahlen für $D$ sind aus unmittelbaren Beobachtungen gewonnen. Die Glasplatten sind mit 1 bis 9 beziffert und wurden stets in derselben Weise kombiniert, wie ihre Durchlässigkeiten bestimmt waren. Hierbei lagen sie eng nebeneinander, so daß alle durch Reflexion entstandenen Spiegelbilder sich überdeckten und in der Blickrichtung mit dem Strahler zusammenfielen. Bei genügend starker Färbung der Flamme konnte die Durchlässigkeit, bei der die Umkehr eintrat, leicht durch Hinzufügen oder Entfernen einer einzelnen Glasplatte zwischen zwei Grenzen eingeengt werden. Dementsprechend sind in den folgenden Tabellen noch interpolierte Bruchteile der Plattenzahlen $n$ angegeben. Die Meßgenauigkeit ist auf etwa 30⁰ zu schätzen.

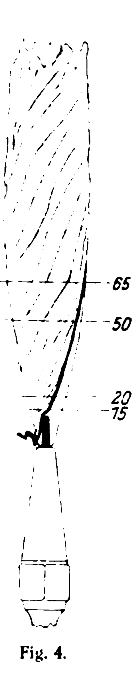


Fig. 4.

Durch die Einführung des Lithiumsalzes an den äußeren Flammenrand wird bewirkt, daß ausgedehnte Bereiche der Flamme gefärbt werden, in denen eine gewisse Temperaturverteilung herrscht. Die Methode der Spektrallinienumkehr liefert, wie bereits die Vorversuche ergaben, gewisse Mittelwerte der Temperatur für die Bereiche, welche das zur Beobachtung gelangende Lichtbündel durchsetzt. Hierbei muß denjenigen Teilen des Dampfes, die dem Beobachter zugekehrt sind, ein höheres Gewicht als den übrigen Teilen beigelegt werden.

In Fig. 4 ist die Grenzlinie zwischen der gefärbten und der ungefärbten Zone angedeutet. Die Zahlen in der Figur geben die in Millimeter gemessene Höhe einiger Flammenpunkte über dem Brennerrand an. Der unmittelbare Augenschein lehrt, daß die Flamme (Fig. 4) in geringer Höhe über ihrem hellen Konus am stärksten gefärbt ist. An dieser Stelle erscheint der Übergang von der gefärbten zur ungefärbten Zone am schroffsten. Bei der Färbung der Flamme an ihrem hinteren Rande blickt der Beobachter daher unmittelbar auf diese Stelle starker

Lichtemission, die zugleich auch eine Stelle starker Absorption ist. Es liegt nahe, anzunehmen, daß die Methode der Spektrallinienumkehr dann im wesentlichen die Temperatur dieser ziemlich scharf definierten Schichten liefert, während bei der Färbung der Flamme von vorn, d. h. auf der Seite des Spektrometers, die beobachtete Temperatur im wesentlichen durch ausgedehntere Schichten, die mehr nach dem Rande der Flamme zu liegen, bestimmt wird.

Zunächst sei eine Tabelle (6) angeführt, aus der die Temperaturunterschiede ersichtlich sind, die sich aus zwei Versuchsreihen I und II ergaben, wenn man die normal brennende Flamme an dem vorderen oder dem hinteren Rande färbte und in Richtung auf ihre Achse visierte.

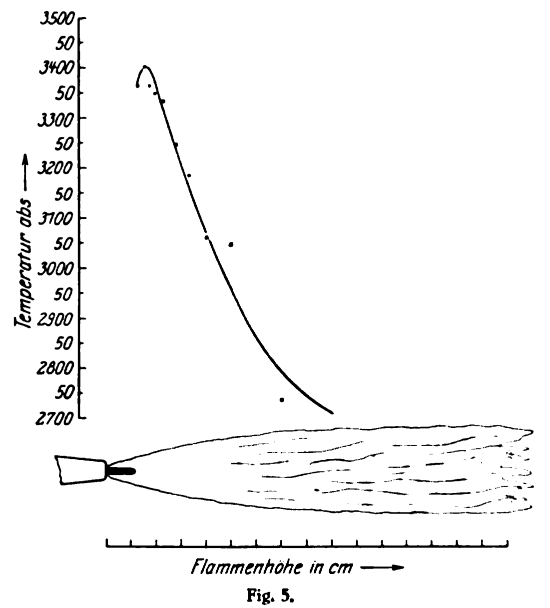


Fig. 5.

In größerer Höhe über dem Brennerrand verringern sich demnach die Temperaturdifferenzen, die durch die Färbung der Flamme an ihrem hinteren und an ihrem vorderen Rande bedingt sind, d. h. die Temperaturen der Schweißflamme sind in größerer Höhe besser ausgeglichen, als in geringerer Höhe über dem Brennerrand. Das gleiche Verhalten zeigt bekanntlich auch die gewöhnliche Bunsenflamme.

Tabelle 7 enthält für zwei Beobachtungsreihen * die Verteilung der Flammentemperaturen mit der Höhe, falls stets in Richtung auf die Achse visiert wird. Die Flamme war hierbei stets an dem hinteren Rande gefärbt. In Fig. 5 sind die Beobachtungen der zweiten Versuchsreihe graphisch dargestellt.

Die höchsten bei diesen Messungen erhaltenen Temperaturen liegen in einem Flammenbereich, der sich von der Spitze des hellen Konus an

* Es sei bemerkt, daß die zweite Beobachtungsreihe sowohl in Tabelle 6 als auch in Tabelle 7 unter günstigeren Bedingungen aufgenommen wurde als die erste.

Tabelle 6.

| Flamme gefärbt am vorderen Rande | | | | | Flamme gefärbt am hinteren Rande | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Höhe des Flammenortes über dem Brennerrand | Zahl der Glasplatten | Rotier. Sektor, halber Öffnungswinkel | Durchlässigkeit | Absol. Temperatur | Zahl der Glasplatten | Rotier. Sektor, halber Öffnungswinkel | Durchlässigkeit | Absol. Temperatur | Temperaturdifferenz hinten — vorn |
| | | | | Versuchsreihe I | | | | | |
| 21 mm | 1,5 | 26,6° | 0,1231 | 2738° | 2,5 | 89,6° | 0,3730 | 3193° | 455° |
| 66 „ | 6,5 | 29,9 | 0,0820 | 2603 | 4,5 | 29,9 | 0,1004 | 2669 | 63 |
| | | | | Versuchsreihe II | | | | | |
| 22 mm | 1,5 | 51,72° | 0,239 | 2994° | 6,5 | 180,00° | 0,477 | 3316° | 322° |
| 30 „ | 4,5 | 51,72 | 0,170 | 2857 | 7,5 | 180,00 | 0,427 | 3260 | 403 |
| 50 „ | 6,0 | 51,72 | 0,146 | 2800 | 1,5 | 51,72 | 0,239 | 2994 | 194 |
| 65 „ | 8,0 | 51,72 | 0,116 | 2718 | 6,0 | 51,72 | 0,146 | 2800 | 82 |

Tabelle 7.

| Höhe des Flammenortes über dem Brennerrand | Zahl der Glasplatten | Rotierender Sektor, halber Öffnungswinkel | Durchlässigkeit der Lichtschwächung | Flammentemperatur abs. |
|---|---|---|---|---|
| | | Beobachtungsreihe I | | |
| 12 mm | 5,5 | 180,0° | 0,533 | 3374° |
| 14 „ | 5,5 | 180,0 | 0,533 | 3374 |
| 17 „ | 7,0 | 180,0 | 0,451 } 0,477 | 3316 |
| | 0,5 | 95,4 | 0,505 | |
| | 1,0 | 95,4 | 0,475 | |
| 22 „ | 3,0 | 95,4 | 0,375 | 3196 |
| 29 „ | 4,5 | 95,4 | 0,315 | 3114 |
| 33 „ | 7,0 | 95,4 | 0,238 | 2992 |
| 62 „ | 7,0 | 39,5 | 0,0988 | 2663 |
| 72 „ | 4,0 | 18,5 | 0,0643 | 2528 |
| 82 „ | 4,0 | 18,5 | 0,0643 | 2528 |
| | | Beobachtungsreihe II | | |
| 12,5 mm | 5,75 | 180° | 0,521 | 3361° |
| 15,0 „ | 5,0 | 180 | 0,561 | 3401 |
| 17,0 „ | 5,75 | 180 | 0,521 | 3361 |
| 19,0 „ | 6,0 | 180 | 0,509 | 3349 |
| 22,5 „ | 6,25 | 180 | 0,493 | 3332 |
| 28,0 „ | 7,75 | 180 | 0,416 | 3247 |
| 33,0 „ | 8,5 | 180 | 0,366 | 3185 |
| 40,0 „ | 0,75 | 54,5 | 0,279 | 3060 |
| 50,0 „ | 1,0 | 54,5 | 0,272 | 3049 |
| 70,0 „ | 8,0 | 54,5 | 0,126 | 2733 |

etwa 10 mm hoch erstreckt. Es ist dies, wie bereits oben erwähnt, die Stelle intensivster Färbung. Mit zunehmender Höhe über dem Brennerrand nimmt die Temperatur stark ab.

Die Temperaturverteilung innerhalb einer Ebene senkrecht zur Flammenachse ist in verschiedenen Höhen über dem Brennerrand in den

folgenden Tabellen 8 dargestellt. Es ist daraus ersichtlich, daß die Temperatur nach dem Flammenrand zu abfällt, und zwar sowohl bei Färbung von vorn als von hinten. Dies scheint zunächst mit dem Befund bei der Bunsenflamme in Widerspruch zu stehen, von der bekannt ist, daß die Temperatur in der Achse der Flamme ein relatives Minimum besitzt. Doch ist zu bedenken, daß durch die Lichtabsorption in den leuchtenden Schichten der Flamme das relative Minimum sehr wohl verdeckt sein kann. Diese Annahme konnte durch Bestimmung der Helligkeit eines 2,5 mm dicken Kohlestabes, der für kurze Zeit in die Flamme gebracht wurde, bestätigt werden. Der Kohlestab wurde einige Millimeter über

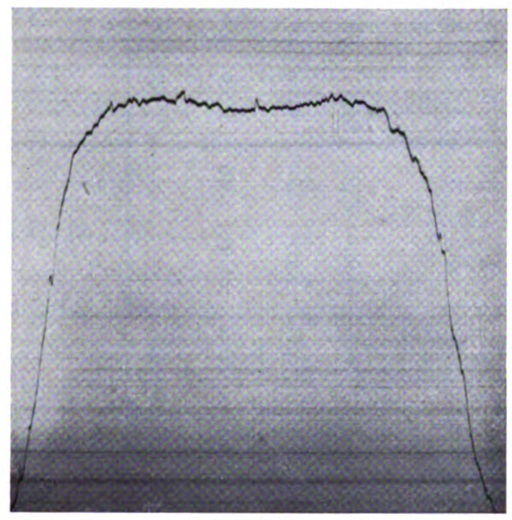


Fig. 6.

dem hellen Konus in die Acetylenschweißflamme gehalten und unter Vorschaltung eines Rotglases der wirksamen Wellenlänge $\lambda = 0{,}656\,\mu$ mit rotempfindlichen Platten photographiert. Die in der Reichsanstalt mit dem Registrierphotometer vorgenommene Ausmessung unserer Aufnahmen (s. Fig. 6), wofür wir Herrn Dr. C. Müller zu Dank verpflichtet sind, ergab, daß längs der Achse des Kohlestabes in der Tat ein deutlich sichtbares Intensitätsminimum vorhanden ist. Quantitative Angaben über die Temperaturverteilung in der Flamme lassen sich indessen hieraus nicht ableiten, da der Kohlestab schnell und je nach dem Flammenort verschieden stark abbrennt.

Einige weitere Versuche wurden ausgeführt, um festzustellen, wie sich die Maximaltemperatur der Schweißflamme ändert, wenn das Mischungs-

Tabelle 8. Temperaturverteilung in zwei Ebenen senkrecht zur Flammenachse.

| | 15 mm über dem Brennerrand. (Durchmesser der Flamme 12 mm.) Färbung an der vorderen Seite. | | | | | | 20 mm über dem Brennerrand. (Durchmesser der Flamme 15 mm.) Färbung an der vorderen Seite. | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Entfernung von der Flammenachse in mm | 2 | 1 | 0 | 1 | 2 | 3 | 3 | 2 | 1 | 0 | 1 | 2 |
| Zahl der Glasplatten | 8 | 6 | 4,25 6,75 5,0 | 3,25? Selbstumkehr | 5 | 6 | 6,5 | 4,25 | 4,0 | 3,5 3,25 | 4,5 | 4,0 |
| Halber Öffnungswinkel des rotierenden Sektors in Grad | 69,95 | 69,95 | 69,95 97,4 | 69,95 | 69,95 | 69,95 | 65,7 | 65,7 | 65,7 | 65,7 | 65,7 | 65,7 |
| Durchlässigkeit | 0,158 | 0,198 | 0,227 0,251 (0,239) | 0,266 | 0,218 | 0,198 | 0,174 | 0,222 | 0,228 | 0,246 | 0,216 | 0,228 |
| Flammentemperaturen, abs. | 2829° | 2916° | 2994° | 3039° | 2956° | 2916° | 2866° | 2963° | 2974° | 3006° | 2952° | 2974° |

| | Färbung an der hinteren Seite. | | | | Färbung an der hinteren Seite. | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Entfernung von der Flammenachse in mm | 3 | 2 | 0 | 2 | 2 | 1 | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 |
| Zahl der Glasplatten | 1,75 | 1,5 7,5 | 6,25 | 6,25 | 3,5 | 2,75 | 7,0 1,0 | 0,75 | 0,5 | 1,5 | 3,25 |
| Halber Öffnungswinkel des rotierenden Sektors in Grad | 97,4 | 97,4 180 | 180 | 180 | 97,9 | 97,9 | 180 97,9 | 97,9 | 97,9 | 97,9 | 97,9 |
| Durchlässigkeit | 0,437 | 0,451 0,427 (0,439) | 0,493 | 0,493 | 0,361 | 0,395 | 0,451 0,487 (0,469) | 0,503 | 0,518 | 0,453 | 0,372 |
| Flammentemperaturen, abs. | 3271° | 3273° | 3332° | 3332° | 3178° | 3221° | 3307° | 3348° | 3359° | 3289° | 3192° |

verhältnis $M$ der eingeführten Brenngase Sauerstoff und Acetylen variiert wird. Ist dieses Mischungsverhältnis gleich Eins, dann brennt die Flamme normal *. Bei Sauerstoffüberschuß ($M > 1$) erscheint der Flammenkonus und die ganze Flamme schmaler und kleiner. Die Maximaltemperatur der Flamme ändert sich aber kaum merklich. Für $M = 3$ (1 Teil Acetylen auf 3 Teile Sauerstoff) verringert sich die Maximaltemperatur um höchstens 40°.

Viel empfindlicher reagiert die Flamme dagegen auf Acetylenüberschuß. Schon bei geringem Acetylenüberschuß bildet sich infolge unvollständiger Verbrennung über dem eigentlichen hellleuchtenden Flammenkegel ein zweiter heller Flammenkonus. Bei $M = 0,933$ (1 Teil Sauerstoff auf 1,07 Teile Acetylen) wird die Maximaltemperatur bereits um 60° erniedrigt. Für diesen Fall zeigt Fig. 7 schematisch das Flammenbild und hierin an einigen Flammenpunkten die absoluten Temperaturen.

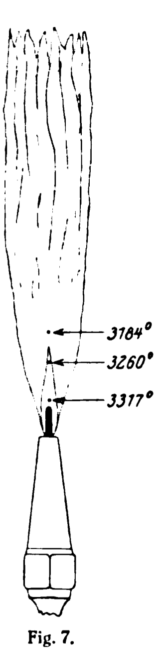


Fig. 7.

### B. Linienumkehr im Ultrarot.

Methode und Vorversuche. Die Eigenstrahlung der nichtleuchtenden Bunsenflamme wie auch der Acetylen-Sauerstoff-Schweißflamme besteht bekanntlich in der Hauptsache aus den Banden des Wasserdampfes und der Kohlensäure, welche bei der Verbrennung der eingeleiteten Brenngase entstehen. Das Maximum der Eigenstrahlung liegt im Gebiet der Kohlensäurebande bei $\lambda = 4,39\,\mu$. H. Schmidt ** leitete als erster aus den gemessenen Werten der Emission und des Absorptionsvermögens der Flamme in dem Gebiet zwischen $\lambda = 2,41\,\mu$ bis $\lambda = 4,6\,\mu$ vermittelst des Kirchhoffschen Gesetzes aus der Planckschen Strahlungsformel die wahre Flammentemperatur ab. Die Genauigkeit dieses Verfahrens wird jedoch dadurch beeinträchtigt, daß der Kohlensäure- und Wasserdampfgehalt der Zimmerluft die Strahlung der Flamme und die für die Absorptionsmessung erforderliche Strahlung eines kontinuierlichen Vergleichsstrahlers in verschiedener Art beeinflußt. Von dieser Fehlerquelle kann man sich frei machen, wenn man auch hier wieder die

* Ludwig, l. c.
** H. Schmidt, l. c.

Kurlbaumsche Methode zur Temperaturmessung heranzieht, und wenn Vergleichsstrahler und Flamme so nahe hintereinanderstehen, daß sie praktisch als in einem Raumpunkt befindlich angenommen werden können*.

Die Anwendbarkeit der Methode wurde zunächst an der gewöhnlichen Bunsenflamme erprobt. Die Strahlung eines glühenden Nernststiftes wurde durch einen Hohlspiegel (Fig. 8) auf den Spalt eines Rubensschen Spiegelspektrometers konzentriert, durch ein Flußspatprisma mit Wadsworthspiegel spektral zerlegt, und die spektral zerlegte Strahlung in einem Mikroradiometer gemessen. Dicht vor dem Nernststift wurde

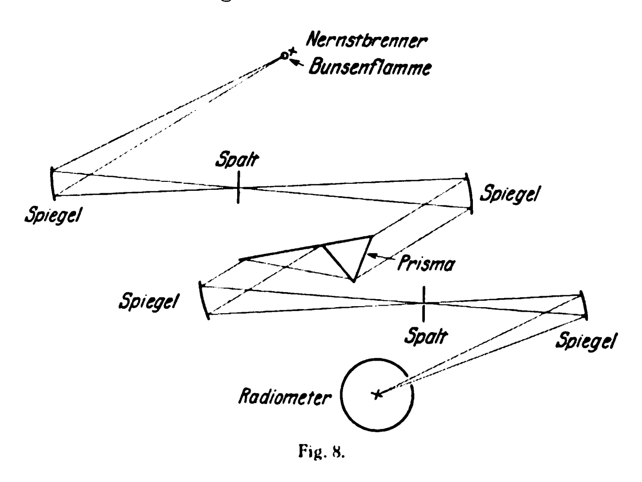



Fig. 8.

die Flamme derart in den Strahlengang gestellt, daß derjenige Flammenbereich, dessen Temperatur ermittelt werden sollte, ganz von der Strahlung des Nernstbrenners durchsetzt war.

Bedeuten für $\lambda = 4{,}39\,\mu$ $E_B$, $E_N$, $E_G$ die Radiometerausschläge, wenn entweder die Bunsenflamme allein oder der Nernstbrenner allein oder beide gemeinsam strahlen, und ist $D_F$ die (mittlere) Durchlässigkeit der Flamme für diesen Bereich, so gilt $E_G = E_B + D_F \cdot E_N$. Die Bedingung, die bei der Beobachtung im sichtbaren Spektralgebiet dem Verschwinden der Spektrallinien entspricht, lautet unter der Voraussetzung, daß das Kirchhoffsche Strahlungsgesetz anwendbar ist (vgl. die Betrachtungen über die Messungen im sichtbaren Gebiet) $E_G = E_N$. Die Temperatur des Nernstbrenners ist so lange zu variieren, bis diese Bedingung erfüllt ist. Einfacher läßt sich diese Forderung dadurch erfüllen, daß man in einem rechtwinkligen Koordinatensystem $E_G$ als Funktion von

---

* H. Schmidt, l. c., S. 1019.

$E_N$ aufträgt (vgl. Fig. 9). Für den Schnittpunkt dieser Geraden mit derjenigen Geraden, welche unter 45° Neigung gegen die Abszissenachse durch den Koordinatenursprung geht, gilt bei gleichem Maßstab für $E_G$ und $E_N$ dann $E_G = E_N$. Diejenige schwarze Temperatur des Nernstbrenners bei $\lambda = 4{,}39\,\mu$, welche einem Radiometerausschlag der Größe $E_N = E_G$ entspricht, liefert dann die gesuchte Flammentemperatur. Die Ermittlung der schwarzen Temperatur des Nernstbrenners bei $\lambda = 4{,}39\,\mu$ erfolgte durch den Vergleich der durch die Strahlung des Nernstbrenners und die eines an dessen Stelle gesetzten schwarzen Körpers verursachten Radiometerausschläge. Hierbei wurde darauf geachtet, daß der Kohlensäure- und Wasserdampfgehalt der Luft in dem Raume zwischen Strahler und Radiometer sich während der Messung nicht merklich änderte.

Da die Größe $D_F$ als mittlere Durchlässigkeit über einem bestimmten Wellenlängenbereich auch noch von der Intensitätsverteilung des Vergleichsstrahlers abhängt, wird die Größe $E_G$ zwar im allgemeinen keine lineare Funktion von $E_N$ sein. Die Abweichungen von dem linearen Verlauf sind indessen nicht als stark zu erwarten und liegen nach Fig. 9, in die die einzelnen Beobachtungspunkte eingetragen sind, in der Tat innerhalb der Meßgenauigkeit.

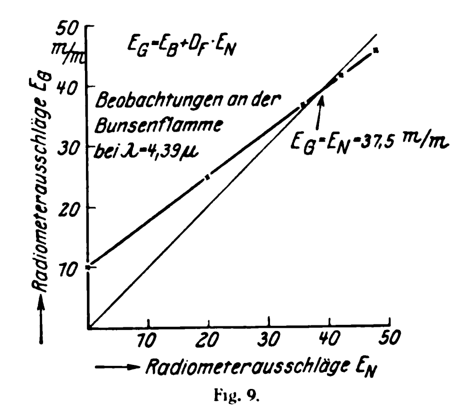


Fig. 9.

Bei dem Versuch betrug die Höhe des Spektrometerspaltes etwa 3 mm und die Breite des Spaltes war derart bemessen, daß in dem untersuchten Wellenlängengebiet ein Bereich von $0{,}2\,\mu$ überdeckt wurde. Für $E_G = E_N = 37{,}5$ mm Ausschlag hatte der Nernststift die schwarze Temperatur 2035° abs. Dieser Wert ist dem Wert der wahren Flammentemperatur in dem untersuchten Flammenbereich (3 mm über dem Flammenkonus) gleichzusetzen.

Hauptversuche. Zur Temperaturermittlung an der Schweißflamme wurde der Nernststift durch die oben beschriebene Bogenlampe ersetzt. $E_B$, $E_S$ seien die Radiometerausschläge, wenn die Bogenlampe bzw. die Schweißflamme allein brennt. Die schwarze Temperatur der Bogenlampe bei $\lambda = 4{,}39\,\mu$ ergab sich durch Vergleich mit der Strahlung eines schwarzen Körpers bekannter Temperatur zu 3400 abs. Bei den

Versuchen stand die Bogenlampe so nahe bei der Schweißflamme, daß es nicht möglich war, zwischen Bogenlampe und Schweißflamme noch einen rotierenden Sektor aufzustellen. Es konnte darum die Größe $E_G$ nur für zwei Werte von $E_B$, nämlich der ungeschwächt strahlenden Bogenlampe und bei der ausgelöschten Bogenlampe gemessen werden. Um auf diese Weise zu einem Temperaturwert für die Acetylen-Sauerstoffflamme zu gelangen, mußte also der bei der Bunsenflamme gefundene lineare Verlauf der Größe $E_G$ als Funktion von $E_B$ vorausgesetzt werden. Man hat dann den Schnittpunkt dieser Geraden mit derjenigen Geraden zu ermitteln, die unter 45° durch den Koordinatenanfang geht. Der zum Schnittpunkt gehörige Wert für die Intensität des Vergleichsstrahlers und die dieser Intensität entsprechende schwarze Temperatur liefert die gesuchte wahre Temperatur der Flamme.

Für einen Flammenbereich in etwa 30 mm Höhe über dem Brennerrand wurden folgende Radiometerausschläge gemessen:

| $E_S$ | $E_B$ | $E_G$ |
|---|---|---|
| 13 | 86 | 81 mm |

Der Schnittpunkt liefert $E_G = E_B = 62$ mm. Diesem Radiometerausschlag entspricht der Temperaturwert 2780° abs. Bei breiterem Spalt ergaben sich für denselben Flammenbereich folgende Mittelwerte:

| $E_S$ | $E_B$ | $E_G$ |
|---|---|---|
| 26,5 | 183,0 | 172,8 mm |

Der Schnittpunkt liefert $E_G = E_B = 130$ mm. Diesem Radiometerausschlag entspricht der Temperaturwert 2755° abs.

Nach dieser Methode ergeben sich, wie der Vergleich mit Tabelle 6 zeigt, nahe die gleichen Temperaturwerte, wie nach der Methode der Spektrallinienumkehr im sichtbaren Spektralgebiet für den Fall, daß die Flamme auf der Vorderseite gefärbt ist. Dies Ergebnis muß als befriedigend bezeichnet werden, wenn man annimmt, daß die Flamme im Gebiet der Kohlensäurebande ähnlich strahlt, wie eine allseitig mit einem Metallsalz gefärbte Flamme im sichtbaren Gebiet.

Zusammenfassung. Die Temperatur der Acetylen-Sauerstoffflamme ist nach der Kurlbaumschen Methode der Spektrallinienumkehr bestimmt worden, und zwar sowohl im sichtbaren Gebiet nach Färbung der Flamme durch Lithium-Carbonat als auch im Ultrarot an der ungefärbten Flamme bei der Kohlensäurebande $\lambda = 4{,}39\,\mu$. Die heißeste

Stelle der normal brennenden Flamme wurde etwa 3 mm oberhalb der Spitze des leuchtenden Kegels festgestellt, und zwar wurde hier die Temperatur 3100° C gemessen. Die Beobachtungen im sichtbaren Gebiet lieferten die Temperatur in verschiedenen Tiefen der Flamme (vgl. Tabelle 8), während die Messungen im Ultrarot nur die Temperaturen an den äußeren Flammenstellen zu messen gestatteten.

Zum Schluß sprechen wir der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft und dem Verein deutscher Ingenieure unseren Dank dafür aus, daß sie uns einen beträchtlichen Teil der zur Durchführung dieser Untersuchung benutzten Mittel bereitwilligst zur Verfügung gestellt haben.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

# Die rote Wasserstofflinie in der positiven Lichtsäule.

Von **Ernst Lau** in Berlin-Charlottenburg.

Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 14. April 1928.)

Die Wirkung einer Kombination zweier einseitig versilberter Lummer-Gehrcke-Platten wird diskutiert. $H_\alpha$ wird mit einer derartigen Methode untersucht. Es zeigen sich erhebliche Unterschiede parallel und senkrecht zum elektrischen Felde der positiven Säule. Der Schwärzungsabstand ist parallel zum elektrischen Felde größer als senkrecht zu demselben. Weitere Unterschiede in der Feinstruktur in Abhängigkeit von Druck werden nachgewiesen.

Die Methode der vorliegenden Arbeit ist dieselbe wie sie schon an anderer Stelle* mitgeteilt worden ist. Es wurden zwei versilberte Lummer-Gehrcke-Platten nach Fig. 1 kombiniert. Die dünne Platte ist eine Quarzplatte von 14,3 cm Länge und 0,46 cm Dicke**. Die zweite dicke Platte ist eine von Hilger hergestellte, 30 cm lange Platte von 1 cm Dicke.

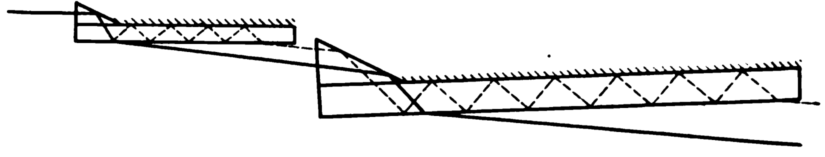


Fig. 1.

Über die Wirkung der Versilberung sei hier wiederholt, daß auf der Seite der Versilberung nahezu Totalreflexion auftritt. Das Intensitätsverhältnis der aufeinanderfolgenden Strahlen ist dann viel günstiger als sonst bei einer Lummer-Gehrcke-Platte oder einem Perot-Fabry-Etalon.

Die Wirkung einer derartigen kombinierten Anordnung kann auf sehr verschiedene Weise abgeleitet werden. Man kann den höchsten Gangunterschied der interferierenden Teilstrahlen aufzeigen und die Intensität des letzten Strahls relativ zum ersten berechnen.

Anschaulicher ist folgende Darstellung:

Die zweite Platte vergrößert das Bild der ersten Platte und durchzieht es mit Interferenzstreifen. In Fig. 2 zeigt die durchgezogene große Linie die Intensitätsverteilung des von der ersten Platte erzeugten. und von der zweiten Platte vergrößerten Interferenzbildes. Unten sind die Intensitätsverteilungen der Interferenzen, die die zweite Platte erzeugen

* E. Lau, ZS. f. techn. Phys. 8, 537, 1927.

** Die ausgezeichnete Platte ist von Halle Nachf., Berlin, hergestellt und für die Untersuchung zur Verfügung gestellt worden.

würde, wenn sie allein wirksam wäre, d. h. wenn bei allen Austrittswinkeln Intensität von dem gesamten $H_\alpha$-Spektrum vorhanden wäre. An den Orten der einzelnen Interferenzen sind aber im wesentlichen nur Intensitäten einer bestimmten Wellenlänge aus dem $H_\alpha$-Spektrum vorhanden, die durch die erste Platte herausgefiltert sind. Eben diese Wellenlängen bilden ein Maximum an den Stellen der vertikalen Striche. Wenn an diesen Stellen außerdem noch falsches Licht von einer anderen Wellenlänge vorhanden ist, so rückt dieses ins Minimum, stört also die Höhe der Interferenzerscheinung an den Stellen der Maxima nicht. (In Fig. 2 soll die gestrichelte Linie oben z. B. falsches Licht von dem großen rechten Nachbarmaximum darstellen. Diese falsche Intensität rückt in das Minimum an diejenigen Stellen, die dort durch gestrichelte Linien angedeutet sind.)

Die falsche Intensität rückt natürlich nur bei denjenigen Wellenlängen ins Minimum, die wirklich von der zweiten Platte restlos aufgelöst werden. Die durch die zweite Platte nicht aufgelösten Wellenlängen rücken an die Seiten der überlagerten Interferenzstreifen. Es findet sich also genau wie auch sonst bei den besten Apparaten immer noch ein gewisses Gemisch von unmittelbar benachbarten Wellenlängen an den einzelnen Stellen. Jedenfalls ist aber nach dieser Überlegung bereits die Auflösung der zweiten größeren Platte maßgebend. Da die zweite Platte in unserem Falle ein größeres Auflösungsvermögen als die erste hat, ist also das Auflösungsvermögen bereits nach dieser Betrachtung gegenüber der ersten Platte gesteigert. Der Einfluß der ersten Platte besteht darin, daß sie das Mischungsverhältnis der durch die zweite Platte nicht völlig aufgelösten Wellenlängen günstig beeinflußt. Wäre die Auflösung der ersten Platte unendlich groß, so würde die zweite Platte nichts mehr verbessern können. Dieser Grenzfall lehrt bereits, daß die Auflösung der ersten Platte nicht zu vernachlässigen ist. Die Intensitäten für die verschiedenen Wellen der beiden Platten multiplizieren sich. Es ist also ein völliges Analogon zu den verschärften Interferenzen* vorhanden.

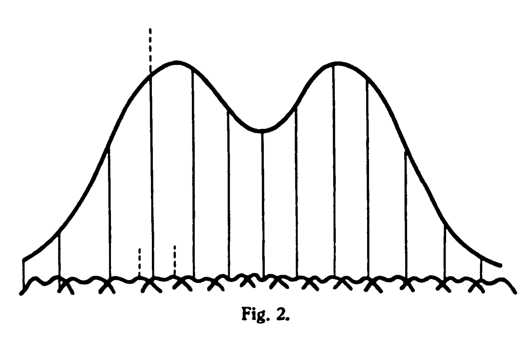


Fig. 2.

* E. Gehrcke und E. Lau, ZS. f. techn. Phys. 8, 157, 1927.

Die Auswertung der erhaltenen Kurven erfolgt so, daß man die Abstände der einzelnen Maxima konstant macht und dann die der Höhe der übergelagerten Interferenzen entsprechenden Schwärzungswerte aufträgt. Es wird auf diese Weise der Gang der Vergrößerung, der durch die zweite Platte hervorgerufen wird, eliminiert. Dieses Verfahren beruht darauf, daß die Vergrößerung* des Bildes der ersten Platte durch die zweite Platte in großer Annäherung gleich $1/\varepsilon$ ist, wobei $90^0 - \varepsilon$ den Austrittswinkel aus der zweiten Platte bedeutet. Der Ordnungsabstand der Interferenzen einer Lummer-Gehrcke-Platte ist gleichfalls in erster Näherung umgekehrt proportional $\varepsilon$. — Die Streifen der zweiten Platte entsprechen übrigens nicht streng gleichen Ordnungen — das geht bereits aus Fig. 2 hervor —, sondern sie sind stets gleich $\Delta\varepsilon + \Delta\zeta$, wobei $\Delta\zeta$ ein nahe konstanter Bruchteil von $\Delta\varepsilon$ ist. — In der Praxis zeigt sich diese Gesetzmäßigkeit darin, daß zwischen zwei von der ersten Platte hervorgerufenen Maxima sich fast die gleiche Anzahl von Streifen, die durch die zweite Platte hervorgerufen werden, befinden. Fig. 3 ist zum Studium dieser Gesetzmäßigkeiten hergestellt worden. Bei einer bestimmten Einstellung der Platten zueinander ergeben die übergelagerten Streifen Marken, die unmittelbar in Bruchteilen von Ångström-Einheiten umgerechnet werden können. Die Auflösung läßt übrigens bei größerem $\varepsilon$ (in der Figur das linke Maximum) nach. Fig. 4 zeigt eine

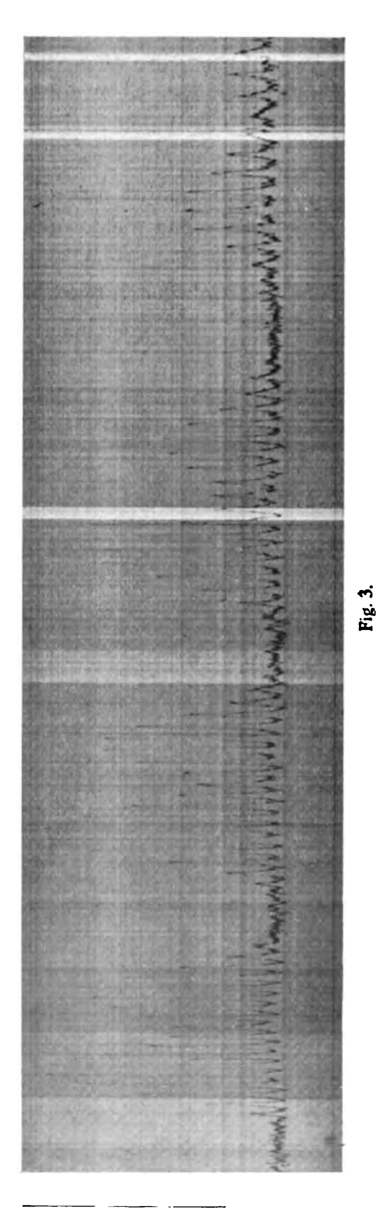


Fig. 3.

* Vgl. Gehrckes Handbuch der physikalischen Optik, Artikel Hansen, S. 201 u. 212.

der zahlreichen zur Auswertung benutzten Interferenzgruppe (0,3 mm Druck, senkrecht zum elektrischen Felde).

Als Lichtquelle diente die positive Säule in einem Rohre mit etwa 8 mm Durchmesser. Die Stromstärke des benutzten Wechselstromes* betrug stets 15 mA. Das Rohr wurde nicht wie bisher in Längssicht benutzt, sondern quer vor den Spalt gestellt. Dadurch wird die Gefahr einer Verzerrung der Kurven durch Absorption wesentlich herabgesetzt. Wood hat bekanntlich bei seinen Versuchen in langen Rohren Selbstumkehr von $H_\alpha$ beobachtet. Ich selbst habe bei Kapillaren von 1,5 mm Durchmesser und 3 cm Länge bemerkt, daß in Längssicht $H_\alpha$ kaum noch eine Einsattelung zeigt, während sich in Quersicht eine Einsattelung von etwa 50 % ergab. Bei den Versuchen stellte sich heraus, daß die Er-

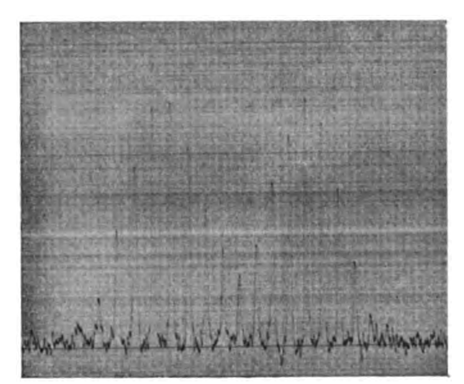


Fig. 4.

scheinung bei Kühlung durch flüssige Luft sehr lichtschwach wird. Da der mir zur Verfügung stehende Raum nicht genügend temperaturkonstant ist, sind Aufnahmen, die länger als eine Stunde dauern, dort unmöglich. Man hätte wieder zu größeren Stromstärken übergehen müssen, was die Aufnahmen ungünstig beeinflußt hätte. Ich mußte mich daher mit Aufnahmen bei Zimmertemperatur begnügen.

In den folgenden Fig. 5 bis 8 gebe ich eine Reihe von Schwärzungskurven wieder, bei denen der durch die zweite Platte hervorgerufene Intensitätsgang korrigiert ist. Fig. 5 gibt eine Kurve von $H_\alpha$ bei 0,05 mm Druck wieder. Der Abstand der Schwärzungsmaxima $\Delta\lambda_s$ beträgt $0{,}14_5$ Å.-E. Die Polarisationsrichtung bei dieser Aufnahme ist senkrecht zum elektrischen Felde. Bei diesem Drucke bestehen keine bedeutenden

* Gleichstrom bietet augenscheinlich keinen Vorteil.

Unterschiede in der Abhängigkeit von der Feldrichtung. Hierin stimmen meine Aufnahmen mit denen von Hansen* überein. Die Striche bedeuten Stellen, an denen vermutlich Komponenten liegen; die Zahlen geben an, welche von den $2 \times 3$ theoretischen Komponenten an der Stelle vielleicht zu vermuten ist.

Fig. 6 zeigt $H_\alpha$ bei 0,3 mm Druck, Polarisationsrichtung parallel zum elektrischen Felde. Fig. 7 zeigt $H_\alpha$ bei demselben Drucke, jedoch quer zum elektrischen Felde. Während parallel zum elektrischen Felde der Abstand der Schwärzungsmaxima wiederum etwa $0{,}14_5$ beträgt, rücken die Schwärzungsmaxima quer zum elektrischen Felde zusammen, der Abstand beträgt nur noch $0{,}13_6$. In Fig. 7 sind bei dem kurzwelligen linken Maximum mindestens drei Komponenten zu vermuten. Da das langwellige Maximum eine ähnliche Breite hat, ist anzunehmen, daß dort auch mehrere Komponenten

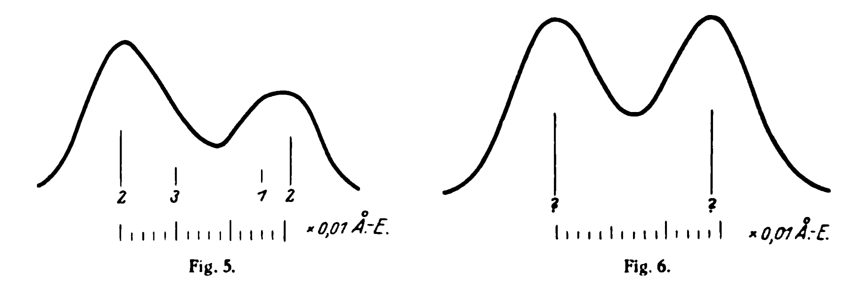



Fig. 5. Fig. 6.

liegen. Diese sind jedoch in keiner Weise getrennt. Hier stimmen die Verhältnisse sehr gut mit der früher gefundenen Aufnahme** von $H_\alpha$ in Längssicht mit Kühlung durch flüssige*** Luft überein. Auch in Fig. 6 ist zu vermuten, daß dort noch bei jedem Maximum Komponenten verborgen sind, aber dieselben sind in ihrem Abstand und Intensitätsverhältnis so, daß sie nicht getrennt werden können. Eine Entscheidung darüber läßt sich also auf Grund des vorliegenden Materials nicht treffen.

Sehr merkwürdig sind die starken Veränderungen, die bereits bei einem Drucke von 0,7 mm (hier ist die Entladung geschichtet) eingetreten sind. Die punktierte Linie bedeutet in Fig. 8 die Polarisationsrichtung parallel zum elektrischen Felde, während die durchgezogene Linie $H_\alpha$ jene

---

* G. Hansen, Ann. d. Phys. 78, 558, 1925.

** E. Lau, ZS. f. techn. Phys. 8, 537, 1927.

*** Die dort vorgenommene Analyse der langwelligen Komponente erscheint auf Grund des vorliegenden größeren Tatsachenmaterials zweifelhaft.

senkrecht zum elektrischen Felde darstellt. Der Schwärzungsabstand $\perp$ beträgt $0{,}12_5$, während er bei $\|$ den Wert 0,14 behält. Es liegt nahe, die punktierte Linie durch im ganzen sechs Komponenten zu analysieren, während bei der anderen vielleicht schon mit vier Komponenten auszukommen ist. Die Kurven sind nur zum Vergleich übereinander gezeichnet worden. Wie sie in Wirklichkeit liegen, ob nicht eine Kurve nach rechts oder links geschoben werden muß, damit die Wellenlängen einander streng entsprechen, ist noch nicht untersucht worden.

Es entsteht die Frage, wodurch die Verschiedenheiten bei den beiden Polarisationsrichtungen hervorgerufen sind. Man könnte daran denken, daß $H_\alpha$ in Abhängigkeit von der Elektronenrichtung ein verschiedenes Aussehen hat. Bei einer solchen Annahme ist jedoch nicht zu verstehen, warum die Unterschiede bei kleinen Drucken aufhören. Es scheint daher ein Effekt des elektrischen Feldes in der positiven Säule vorzuliegen.

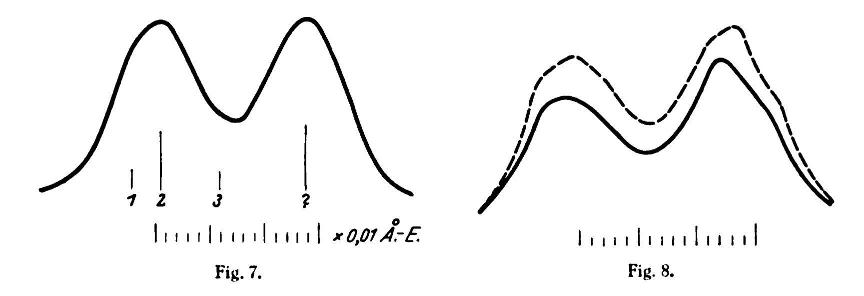



Fig. 7. Fig. 8.

Einem Drucke von 0,05 mm dürfte ein Feld von etwa 3 Volt/cm* entsprechen, dem Drucke von 0,3 mm etwa 10 Volt. Bei einem Drucke von etwa 0,7 mm tritt bereits Schichtbildung auf. Hier ist mit Werten bis zu 60 Volt/cm zu rechnen. Für den Starkeffekt spricht auch, daß der Quereffekt und der Längseffekt gleichartig ist. Das ist genau das Verhalten, wie man es auch sonst bei dem elektrischen Effekt beobachtet hat.

Vergleicht man die gefundenen Werte für $\Delta\lambda_s = 0{,}14_5$ bzw. $0{,}13_6$ mit dem Sommerfeldschen theoretischen Werte $\Delta\lambda = 0{,}157$**, so ist auch der größte Wert von $0{,}14_5$ um 8 % kleiner als der theoretische Wert. Eine Folgerung über den wirklichen Abstand der Komponenten in völlig feldfreiem Zustand kann man aus dem Abstand der Schwärzungsmaxima nur mit Vorsicht ziehen. Für den Fall der geringen Drucke

* Vgl. A. Güntherschulze, ZS. f. Phys. **41**, 718, 1917.
** Entspricht $\Delta r = 0{,}365$.

und kleinen Felder ist die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment bezüglich $\Delta\lambda$ recht gut (vgl. Fig. 5). Der Abstand der einander entsprechenden Komponenten könnte hier sehr wohl den theoretischen Wert $\Delta\lambda = 0{,}157$ haben.

Die Theorie des Starkeffekts für so kleine Felder, wie wir sie hier haben, ist noch nicht genügend entwickelt. Kramers* hat die Komponente 3 des kurzwelligen Maximums bei kleinen Feldern polarisiert vermutet. Das scheint auch der Fall zu sein. Jedoch tritt die Komponente vermutlich gerade bei der der Theorie entgegengesetzten Feldrichtung auf. Die Experimente müssen noch fortgeführt werden, bis sich über die feineren Einzelheiten eine Entscheidung treffen läßt.

* H. A. Kramers, ZS. f. Phys. 3, 221, 1920.

# Über die Verbreiterung der HCl-Rotationslinien durch Fremdgase.

Von **Herbert Wilh. Kussmann** in Berlin.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 19. März 1928.)

Die Verbreiterung der HCl-Rotationslinien durch verschiedene indifferente Fremdgase wurde durch Absorptionsmessungen mittels der Quarzlinsenmethode untersucht. Da auch Argon trotz der hohen Symmetrie seiner Atome einen starken Einfluß ausübt, ist als Ursache der Verbreiterung nicht ein intramolekularer Starkeffekt, sondern Lorentzsche Stoßdämpfung anzunehmen. Dementsprechend ist die durch die Linienverbreiterung hervorgerufene Absorptionsänderung für jedes einzelne Fremdgas der Vermehrung der Stoßzahl proportional. Dagegen besteht für die verschiedenen Zusatzgase keine Proportionalität zwischen Absorptionsänderung und Stoßzahl. Die Lorentzsche Formel für die Halbwertsbreite muß also durch einen konstanten Faktor, den „optischen Stoßfaktor“, erweitert werden.

## I. Einleitung.

Ein in den letzten Jahren häufig untersuchtes Problem ist die Frage nach der Form und Breite von Spektrallinien und nach der Abhängigkeit dieser Faktoren von den verschiedenen äußeren Einflüssen (Dichte und Temperatur des absorbierenden Gases, Zusatz von Fremdgasen usw.). Diese Untersuchungen sind deshalb von Interesse, weil sich aus den Resultaten Schlüsse über die molekularen elektrischen Felder und ihren Einfluß auf den Emissions- und Absorptionsprozeß ziehen lassen.

Die Meßbedingungen liegen am günstigsten, wenn man die Linienform und ihre Veränderung direkt messen kann; jedoch ist es nicht immer möglich, die hierzu erforderliche Dispersion zu erreichen. Da aber bei kontinuierlicher einfallender Strahlung mit der Verbreiterung der einzelnen Absorptionslinien eine Zunahme des gesamten Absorptionsvermögens einer endlichen Schicht verbunden ist, so kann man auch bei unvollständiger spektraler Auflösung aus der Absorptionsänderung immerhin auf die Linienverbreiterung schließen. Zu dieser Beobachtungsart ist man besonders im ultraroten Gebiet gezwungen, wo die spektrale Zerlegung zu einer direkten Messung nicht ausreicht und — im Gebiet der ganz langen Wellen — die spektrometrische Methode nur unter größten Schwierigkeiten anwendbar ist.

Von den verschiedenen Ursachen einer Linienverbreiterung kommen nun, wenn die Verbreiterung durch den Zusatz von indifferenten Fremdgasen hervorgerufen wird, nur die Lorentzsche Stoßdämpfung, der Starkeffekt und die Störung der stationären Bahnen in Frage.

a) Die Lorentzsche Theorie*, die auf Grund klassischer Vorstellungen entwickelt ist, sieht die Ursache der Linienbreite in den Störungen des Emissions- bzw. Absorptionsprozesses durch Zusammenstöße des Moleküls mit anderen Atomen oder Molekülen. Die Halbwertsbreite der Linie, d. h. der Abstand derjenigen Punkte, für die die Intensität die Hälfte der Maximalintensität beträgt, ergibt sich zu

$$\Delta\nu = \frac{1}{2\pi\tau} = \frac{Z}{2\pi},$$

wobei $\nu$ die Schwingungszahl, $\tau$ die mittlere Zeit zwischen zwei Stößen und dementsprechend $Z$ die Zahl der Stöße pro Sekunde des absorbierenden Moleküls bedeutet. Dabei pflegt man bei der Berechnung von $\tau$ an Stelle des gaskinetischen Molekülradius den Radius der angeregten Bahn des Elektrons zu setzen**.

b) Auf die Möglichkeit einer Verbreiterung durch Starkeffekt machte zuerst Holtsmark*** aufmerksam. Ein solcher Effekt kann am Orte des absorbierenden Moleküls durch die elektrischen Felder der Nachbarmoleküle hervorgerufen werden. Die theoretische Berechnung führt zu dem Ergebnis, daß für Dipole und für Quadrupole als störende Atome oder Moleküle die Halbwertsbreite gegeben ist durch die Formeln:

Für Dipole: $4{,}54 \,.\, c \,.\, n \,.\, m$,

„ Quadrupole: $17{,}2 \,.\, c \,.\, n^{4/3} \,.\, A$

($c$ = Konstante des Starkeffekts; $n$ = Zahl der Moleküle pro ccm; $m$ und $A$ = Moment des Dipols bzw. Quadrupols; $m \sim 10^{-18}$, $A \sim 10^{-26}$).

c) Die von Bohr**** vermutete Störung der stationären Bahnen kommt im Gebiet der Rotationsspektren wohl kaum in Betracht; denn sie gilt nur für große Bahnradien, also nur für Elektronenbahnen, bei denen der Radius mit zunehmender Quantenzahl stark wächst, während der Radius eines rotierenden Moleküls selbst für höhere Quantenzustände der Rotation nicht wesentlich größer ist als im Zustande der Ruhe.

Von den experimentellen Untersuchungen seien die älteren Arbeiten von Dufour, Hertz und E. v. Bahr† kurz erwähnt. Die Untersuchungen von Hertz und E. v. Bahr liegen im ultraroten Gebiet. Sie beide

* H. A. Lorentz, Proc. Amsterd. **8**, 591, 1906.

** N. Bohr, H. A. Kramers und J. Slater, ZS. f. Phys. **24**, 69, 1924.

*** J. Holtsmark, Ann. d. Phys. **58**, 577, 1919.

**** N. Bohr, Phil. Mag. **26**, 1, 1914.

† A. Dufour, C. R. **145**, 173 und 757, 1907; G. Hertz, Verh. d. D. Phys. Ges. **13**, 617, 1911; E. v. Bahr, Ann. d. Phys. **29**, 780, 1909; Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 673, 1913.

bemerkten eine Zunahme der Absorption bei Änderung des Druckes durch indifferente Fremdgase, und schon Hertz erwähnt hierbei den ungleichen Einfluß der Zusatzgase.

In letzter Zeit wurde der Einfluß verschiedener Fremdgase an der Kohlensäurebande 4,3 $\mu$ von Wimmer* gemessen. Die Resultate entsprechen insofern der Lorentzschen Theorie, als die Wirkung der einzelnen Gase um so stärker ist, je größer die (gaskinetisch berechnete) Stoßzahl.

Untersuchungen an einzelnen Linien, an denen die Breite und Verbreiterung direkt gemessen werden konnte, sind im Sichtbaren und Ultravioletten ausgeführt worden. So wurde die Holtsmarksche Theorie von Trumpy** an bestimmten Linien, für die die Konstante des Starkeffekts bekannt war, bestätigt. Jedoch wird schon in dieser Arbeit die Vermutung ausgesprochen, daß eine solche Art der Störung nur für die in nächster Nähe des Atomzentrums liegenden Bahnen in Betracht kommt, für die die Bedingung des homogenen elektrischen Feldes annähernd erfüllt ist.

Die Lorentzsche Theorie wurde durch eine Reihe von Messungen nur insoweit bestätigt, als für jedes einzelne Zusatzgas Proportionalität zwischen Stoßzahl und Linienbreite gefunden wurde, während der Absolutwert der Linienbreite nicht bei allen Autoren mit der Theorie übereinstimmte. So fanden Füchtbauer und Hofmann*** an der Cs-Linie, ebenso Füchtbauer, Joos und Dinkelacker**** an der Hg-Resonanzlinie, daß die Lorentzsche Formel noch mit einem Faktor $c$ zu multiplizieren ist, der für die verschiedenen Gase verschieden ausfällt und in den erwähnten Untersuchungen zwischen 20 und 32 lag. Demgegenüber zeigte Trumpy†, daß die Resultate von Füchtbauer, die bei verschiedenen Temperaturen, also verschiedener Konzentration des Hg-Dampfes gewonnen wurden, durch einen Kopplungseffekt artgleicher Atome erheblich gefälscht sein können. In der betreffenden Arbeit weist Trumpy diesen Effekt nach und gewinnt durch Extrapolation auf die Dampfdichte Null die reine Lorentzbreite, die mit der gaskinetisch berechneten übereinstimmt. Allerdings ist diese Untersuchung nur für ein Zusatzgas, nämlich $CO_2$, durchgeführt; außerdem aber wird die Berechtigung der

* M. Wimmer, Ann. d. Phys. **81**, 1091, 1926.
** B. Trumpy, ZS. f. Phys. **31**, 803, 1925.
*** Chr. Füchtbauer und W. Hofmann, Ann. d. Phys. **43**, 96, 1914.
**** Chr. Füchtbauer, G. Joos und O. Dinkelacker, Ann. d. Phys. **71**, 204, 1923.
† B. Trumpy, ZS. f. Phys. **40**, 594, 1927.

Extrapolation auf die Dampfdichte Null von Schütz* in Frage gestellt. Die Schützschen Messungen wurden an den $D$-Linien ausgeführt, und ein Teil der Arbeit untersucht den Einfluß von Fremdgasen auf die Halbwertsbreite. Auch hier mußten die Formeln von Lorentz durch einen Faktor $c$, den optischen Stoßfaktor, erweitert werden, der jedoch dem Werte 1 viel näher liegt als in den Messungen von Füchtbauer.

Aus den Resultaten der angeführten Arbeiten erkennt man, daß die Theorien noch der Klärung bedürfen, und deshalb ist es nötig, weitere Untersuchungen in allen Spektralgebieten auszuführen.

Die vorliegende Arbeit untersucht die Einwirkung von Fremdgasen auf die Absorption des HCl im langwelligen Ultrarot. In diesem Spektralgebiet liegen die Verhältnisse einerseits günstig, da nur eine Störung der Rotationsbewegung in Frage kommt, das Rotationsspektrum eine relativ einfache Form besitzt und der Radius der „angeregten Bahn" mit dem gaskinetischen Molekülradius übereinstimmt. Andererseits ist eine spektrale Zerlegung infolge der geringen Intensitäten nicht möglich. Die Messungen wurden bei Zimmertemperatur und für alle Zusatzgase bei denselben Partialdrucken des absorbierenden Gases ausgeführt, so daß die Unterschiede in den Resultaten für die verschiedenen Zusatzgase nur auf eine spezifische Wirkung dieser Gase zurückzuführen sind.

## II. Apparate und Versuchsanordnung.

Der Aufbau der Versuchsanordnung geht aus der Fig. 1 hervor. Die Strahlungsquelle $A$ war ein Auerbrenner, der sich in dem zu untersuchenden Spektralgebiet annähernd wie ein schwarzer Körper verhält. Zur Aussonderung der Strahlung wurde die von Rubens und Wood** angegebene Quarzlinsenmethode benutzt, die auf der anomalen Dispersion des Quarzes beruht. Die Anordnung besteht im wesentlichen aus den beiden Quarzlinsen $L_1$ und $L_2$ und den Diaphragmen $D_1$ und $D_2$ und kann als bekannt vorausgesetzt werden. Der Schirm $S$ ersetzt den äußeren Teil des Diaphragmas $D_2$, das sich im Absorptionsrohr $R$ befindet.

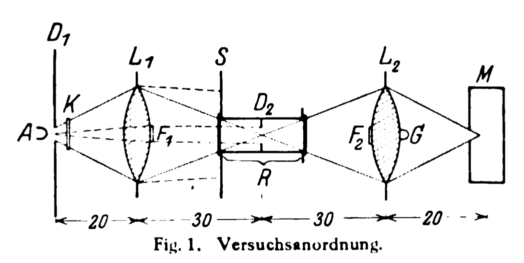


Fig. 1. Versuchsanordnung.

* W. Schütz, ZS. f. Phys. 45, 30, 1927.
** H. Rubens und W. Wood, Verh. d. D. Phys. Ges. 13, 88, 1911.

Die Linsen besaßen einen Durchmesser von je 12 cm und waren für axiale Abbildungen (20 cm Gegenstandsweite und 30 cm Bildweite) unter Zugrundelegung eines Brechungsindexes $n = 2,14$ sphärisch korrigiert. Die Dicke der Quarzschicht betrug für die einzelne Linse in der Mitte 15 mm, am Rande 3 mm.

Die Quarzlinsenanordnung hat den Nachteil, daß sich die so ausgesonderte Strahlung über ein ziemlich großes Spektralintervall erstreckt, da alle Strahlen hindurchgelassen werden, die annähernd den Brechungsexponenten 2,14 besitzen.

Die Intensitätskurve ist bereits von Rubens und Wood mit einem Interferometer aufgenommen worden. Sie erstreckt sich bei Benutzung eines Auerbrenners von etwa 80 bis 160 $\mu$ und besitzt bei 100 $\mu$ ein Maximum. Der Schwerpunkt der Kurve, dessen Lage von der Dicke der im Strahlengang befindlichen Quarzschicht abhängt, liegt bei etwa 110 $\mu$ und fällt daher nicht mit dem Punkt der maximalen Intensität zusammen. Die Strahlung ist also ziemlich inhomogen; jedoch konnte wegen der geringen Größe des zu messenden Effekts eine weitere spektrale Zerlegung nicht vorgenommen werden.

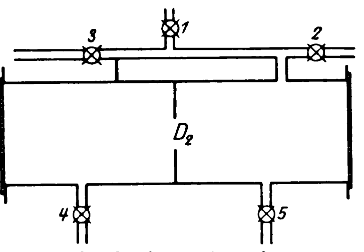


Fig. 2. Absorptionsrohr.

Das Absorptionsrohr $R$ besaß die aus Fig. 2 ersichtliche Gestalt und hatte eine Länge von 17 cm. Als Verschlußplatten dienten zwei Platten natürlichen Quarzes von je 2 mm Dicke, die mit Wachs - Kolophonium aufgekittet waren. Von den Hähnen des Rohres führte 1 zur Ölpumpe, 2 zum Manometer, 3 aus dem Zimmer ins Freie. Der 4. Hahn verband das Absorptionsrohr mit der Anlage für die HCl-Entwicklung, während Hahn 5 zum Einleiten der Zusatzgase diente.

Das Chlorwasserstoffgas wurde durch Eintropfen von chemisch reiner Salzsäure (Kahlbaum, Analysensäure) in chemisch reine Schwefelsäure gewonnen. Die entwickelten Gase wurden zur vollständigen Trocknung vor ihrem Eintritt in das Absorptionsrohr durch eine Waschflasche mit konzentrierter $H_2SO_4$ und durch einen Trockenturm mit $P_2O_5$ geleitet. Als Zusatzgase wurden $N_2$, $H_2$, $CO_2$ und A benutzt, die den käuflichen Bomben entnommen wurden. Eine Argonbombe war uns freundlicherweise von der Gesellschaft für Lindes Eismaschinen, Höllriegelskreuth bei München, zur Verfügung gestellt worden.

Besonderer Wert mußte auf die Trocknung der Zusatzgase gelegt werden, da der Wasserdampf in dem untersuchten Spektralgebiet stark absorbiert*. Zu diesem Zweck wurden die Gase durch ein 1 m langes mit $P_2O_5$ gefülltes Trockenrohr in einen Trockenraum geleitet, der mit dem Absorptionsrohr in Verbindung stand. Als Trockenraum diente eine große Glasflasche, die ungefähr das 60fache Volumen des Absorptionsrohres besaß. Sie war luftdicht verschlossen und am Boden mit einer 1 cm hohen Schicht $P_2O_5$ bedeckt.

Die Benutzung des Trockenraumes hatte den Vorteil, daß stets eine große Menge gut getrockneten Gases zur Verfügung stand und man nach jeder Gasentnahme den Trockenraum unabhängig von den Messungen und ohne Zeitverlust langsam nachfüllen konnte. Ungefähr jeder vierte Versuch war ein sogenannter Blindversuch, d. h. das Absorptionsrohr wurde nur mit dem augenblicklich benutzten Zusatzgase gefüllt und der Ausschlag mit dem Ausschlag bei evakuiertem Rohr verglichen. Bei guter Trocknung mußten die Ausschläge innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmen. War eine Abweichung festzustellen, so wurde $P_2O_5$ erneuert und dadurch der Fehler stets beseitigt.

Zur Messung der Strahlung diente ein Mikroradiometer $M$, das auf einer Juliusschen Aufhängung stand und gegen Luftdruckschwankungen durch eine dicht schließende Metallglocke geschützt war. Es besaß eine Empfindlichkeit von 1300 mm, bezogen auf die Strahlung einer Hefnerkerze von 1 m Abstand bei einem Skalenabstand von 1 m. Seine Schwingungsdauer betrug 13 sec. Um die Empfindlichkeit stets kontrollieren zu können, wurde auf die Linse $L_2$ eine kleine Glühbirne $G$ (Fig. 1) aufgekittet. Diese Birne wurde bis zur schwachen Rotglut erhitzt und der Strom mit einem Milliamperemeter genau eingestellt. Die Ausschläge wurden für drei verschiedene Stromstärken bestimmt und vor und nach jedem Versuche nachgeprüft.

Die Strahlung konnte durch eine $CaF_2$-Platte $K$ unterbrochen werden, die für die Strahlen bis etwa 11 $\mu$ durchlässig ist, während sie die langen Wellen vollständig absorbiert. Bei Benutzung eines Pappschirmes ergab sich ein um 1 % größerer Ausschlag. Diese Verunreinigung, die durch Strahlen $< 4\,\mu$ hervorgerufen sein muß, ließ sich auf keine Weise beseitigen und entsteht wahrscheinlich durch Beugung des Lichtes an den schwarzen Scheiben $F_1$ und $F_2$ (siehe Fig. 1). Bei Benutzung der Flußspatplatte jedoch wirken diese Strahlen dauernd auf das Thermoelement ein und haben daher auf die Größe der Ausschläge keinen Einfluß.

* H. Rubens u. H. v. Wartenberg, Verhandl. d. D. Phys. Ges. **13**, 796, 1911.

Zum Schutze gegen fremde Strahlung war der gesamte Strahlengang in Pappe eingebaut.

## III. Fehlerquellen.

Als störend erwies sich der hohe Wasserdampfgehalt der Zimmerluft und vor allem seine Änderung während einer Messung. Schon Rubens* hat bei der spektralen Zerlegung des Wellenlängengebietes um 110 $\mu$ in dem Normalspektrum eine Reihe tiefer Einschnitte gefunden, die durch die Absorption des im Zimmer befindlichen Wasserdampfes hervorgerufen wurden. Da nun der Auerbrenner selbst Wasserdampf entwickelt, so änderte sich in dem verhältnismäßig kleinen Zimmer die relative Feuchtigkeit im Verlaufe eines Tages stark, und dieser Umstand hatte eine allmähliche Abnahme der Ausschläge des Mikroradiometers zur Folge. Verschiedene Untersuchungen über die Temperatur- und Feuchtigkeitsverhältnisse des Zimmers mit dem Assmannschen Aspirations-Psychrometer führten zu etwa folgenden Ergebnissen: Nach 4- bis 5-stündigem Brennen des Auerbrenners war die Zimmertemperatur konstant, während die relative Feuchtigkeit erst 30 bis 40 % betrug und weiterhin anstieg. Die Ausschläge des Mikroradiometers änderten sich in einer Zeit von $1^1/_2$ Stunden — das ist die Dauer einer Messung — noch um etwa 10 % des jeweiligen Anfangsausschlages. Die Größe des Ausschlages als Funktion der Zeit in einer Kurve aufgetragen, ergab in dem betrachteten Zeitintervall mit guter Näherung eine gerade Linie, so daß die Ausschlagsänderung proportional der Zeit gesetzt werden konnte. Nach etwa 12 Stunden wurden die Ausschläge konstant; die relative Feuchtigkeit betrug 80 %.

Die absolute Feuchtigkeit, die ja die Stärke der Wasserdampfabsorption bestimmt, hing, da das Zimmer nicht geheizt wurde, im wesentlichen von der Außentemperatur ab. Die Zimmertemperatur betrug im Winter etwa 10°, in den heißesten Tagen des Sommers 28 bis 30° C, und dementsprechend waren die durchschnittlichen Ausschläge im Winter etwa 2 bis 3mal so groß wie im Sommer.

Trotzdem sich nun der Wasserdampfgehalt des Zimmers in den verschiedenen Jahreszeiten und auch im Verlauf eines Tages stark änderte, hatte dieser Umstand auf die Resultate wenig oder gar keinen Einfluß. So zeigt Fig. 3 zwei Kurven, die die Absorption des reinen HCl-Gases als Funktion des Druckes darstellen. Beide Kurven sind zu einer Tageszeit aufgenommen worden, in der sich die Größe des Ausschlages nicht mehr

* H. Rubens, Berl. Ber. 1921, S. 8.

änderte, die relative Feuchtigkeit also angenähert 80 % betrug. Die obere Kurve entspricht einer Temperatur von 10° C, die untere einer Temperatur von 25° C.

Die Änderung der Absorption durch den Zusatz von Fremdgasen — d. h. diejenigen Messungen, die die Aufgabe der vorliegenden Arbeit bilden —, erwies sich sogar als vollkommen unabhängig vom Wasserdampfgehalt der Luft. Zwei Kurven also, die unter denselben Bedingungen im Absorptionsrohr zu verschiedenen Jahreszeiten aufgenommen wurden, fielen zwar nicht zusammen — denn ihre Ausgangspunkte, die Absorptionswerte des reinen HCl-Gases, waren etwas gegeneinander verschoben —, zeigten aber stets einen gut parallelen Verlauf. Ferner war es auch nicht nötig, so lange mit dem Beginn der Messungen zu warten, bis der Wasserdampfgehalt des Zimmers sich nicht mehr änderte, sondern schon nach 6 bis 7 Stunden Brenndauer konnte mit den Versuchen begonnen werden. Dabei wurde der zur Berechnung der Absorption nötige Ausschlag bei evakuiertem Rohre zu Anfang und zu Ende der Messung festgestellt und daraus der jeweilige Ausschlag für einen mittleren Punkt durch zeitliche Interpolation berechnet. Auch die so gewonnenen Kurven stimmten mit den übrigen, die bei konstantem Wasserdampfgehalt aufgenommen waren, überein. Um während der Messung den Ausschlag bei evakuiertem Rohre stets direkt feststellen und mit dem berechneten Ausschlag vergleichen zu können, wurde das Rohr zusammen mit einem Diaphragma auf einem Schlitten befestigt. Durch eine Verschiebung des Schlittens in seiner Führung konnte das Rohr aus dem Strahlengang entfernt und an seine Stelle das Diaphragma gebracht werden. Die Größe des Diaphragmas wurde so gewählt, daß der betreffende Ausschlag gerade dem Ausschlag bei evakuiertem Rohre entsprach. Die auf diese Weise gemessenen Werte stimmten mit den berechneten gut überein; die Abweichung betrug weniger als $^1/_2$ %.

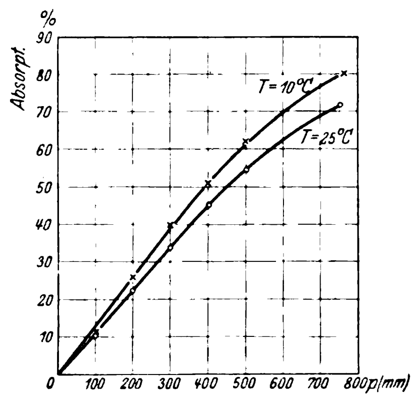


Fig. 3. Absorptionskurven des reinen HCl-Gases bei verschiedenen Zimmertemperaturen.

Ob nun die in dieser Arbeit gewonnenen Resultate — d. h. die Form der Kurven — unverändert bleiben, wenn es gelingen sollte, den

Wasserdampf vollständig aus dem Strahlengang zu entfernen, läßt sich nicht mit Sicherheit behaupten. Aus der Tatsache, daß die Absorptionswerte sich unwesentlich änderten, während der Wasserdampfgehalt sich verdreifachte, kann man aber schließen, daß die Schwächung durch Wasserdampfabsorption in dem Gebiet, in dem die HCl-Banden liegen, ungefähr ebenso stark sein muß, wie in den von der HCl-Absorption freien Teilen des Spektrums. Eine wesentliche Beeinflussung der Ergebnisse durch die Absorption des Wasserdampfes ist daher sehr unwahrscheinlich *.

## IV. Ausführung der Versuche.

Untersucht wurde die Änderung der Absorption durch die Zusatzgase $N_2$, $CO_2$, A und $H_2$, und zwar bei den Partialdrucken 100 mm, 200 mm und 300 mm des absorbierenden Gases.

Nachdem durch einen Blindversuch festgestellt war, daß das augenblicklich benutzte Zusatzgas keine Strahlung absorbiere, wurde das Absorptionsrohr mit diesem Gase gefüllt und der Ausschlag gemessen (I). Darauf wurde etwa eine halbe Stunde lang HCl-Gas entwickelt und durch das Rohr über den Hahn 3 ins Freie geleitet. Hierbei mußte besonders darauf geachtet werden, daß die Entwicklung nicht zu stürmisch vor sich ging und dadurch trotz der Trockentürme Wasserdampf ins Rohr gelangte. Sodann wurde bis zu dem gewünschten Partialdruck evakuiert (II) und nun das betreffende Zusatzgas in drei Abschnitten zugeführt (III bis V), bis wieder Atmosphärendruck im Rohre herrschte. Schließlich wurde das Absorptionsrohr evakuiert und mehrere Male mit dem Zusatzgase ausgespült, um jede Spur von HCl zu entfernen (VI). Für jeden dieser mit I bis VI bezeichneten Punkte wurden je nach der Größe der Ausschläge 5 bis 10 Ablesungen vorgenommen und die mittlere Zeit dieser Einzelmessungen notiert. Aus den Mittelwerten I und VI konnten dann für die dazwischen liegenden Punkte die zur Berechnung der Absorption nötigen Ausschläge bei evakuiertem (= bei mit dem indifferenten Zusatzgase gefüllten) Rohre durch zeitliche Interpolation gefunden werden.

* Von einem Einbau der Apparatur in einen luftdicht abgeschlossenen Kasten wurde abgesehen. Denn da ja der Auerbrenner außerhalb des Kastens bleiben muß, läßt sich der Einfluß des Wasserdampfes doch nie vollständig beseitigen. Außerdem aber hätten die Quarzfenster des Einbaues einen weiteren verhältnismäßig großen Teil der Strahlung absorbiert und damit die Messung sehr erschwert, wenn nicht gar unmöglich gemacht.



## V. Resultate.

Die Mittelwerte der Messungen sind in Tabelle 2 zusammengestellt. dabei bedeutet $p$ den Gesamtdruck, $Z_1$ die Zahl der Zusammenstöße eines HCl-Moleküls mit gleichartigen Molekülen, $Z_2$ die Stoßzahl des HCl-Moleküls mit den Molekülen des Fremdgases. Die Werte $Z_1$ und $Z_2$ sind gegeben durch die Formel*:

$$\text{Gesamtstoßzahl } Z = Z_1 + Z_2 = \sqrt{2}\, n_1 \pi \sigma_1^2 \bar{c}_1 + \sqrt{\frac{m_1 + m_2}{m_2}}\, n_2 \pi \sigma^2 \bar{c}_1$$

($n_1$, $n_2$ Zahl der HCl- bzw. Fremdgas-Moleküle pro ccm; $\sigma_1$, $\sigma_2$ Moleküldurchmesser; $\sigma = \frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2}$; $m_1$, $m_2$ Molekulargewichte; $\bar{c}_1$ mittlere Geschwindigkeit des HCl-Moleküls). Die benutzten Zahlenwerte sind in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1.

| Gas | $m$ | $\sigma \cdot 10^9$ cm | $\bar{c}_0$ cm/sec | $\bar{c}_1$ |
|---|---|---|---|---|
| HCl . . . . . | 36,47 | 32 | 39 820 | 41 300 |
| $CO_2$ . . . . . | 44,0 | 34 | 36 250 | 37 600 |
| $H_2$ . . . . . | 2,02 | 24 | 169 200 | 175 200 |
| $N_2$ . . . . . | 28,02 | 31 | 45 430 | 47 000 |
| Ar . . . . . | 39,88 | 30 | 38 080 | 39 500 |

$\sigma$ bestimmt aus der inneren Reibung,
$\bar{c}_0$ = mittlere Molekulargeschwindigkeit bei 0° C,
$c_1$ = „ „ „ 20° C.

Die Werte für $m$ und $\bar{c}_0$ sind den Tabellen von Landolt-Börnstein 1923 entnommen. Die Werte für die Atomdurchmesser dagegen stammen aus dem Handbuch für Physik Bd. XXII, 439, 1927. Bei der Berechnung von $n_1$, $n_2$ und $\bar{c}_1$ wurde eine mittlere Zimmertemperatur von

Tabelle 2.

| HCl. Partialdruck 100 mm $Z_1 = 64 \cdot 10^7$ | | | HCl. Partialdruck 200 mm $Z_1 = 128 \cdot 10^7$ | | | HCl. Partialdruck 300 mm $Z_1 = 192 \cdot 10^7$ | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $p$ in mm | $Z_2 \cdot 10^{-7}$ | % Abs. | $p$ in mm | $Z_2 \cdot 10^{-7}$ | % Abs. | $p$ in mm | $Z_2 \cdot 10^{-7}$ | % Abs. |
| a) Versuche mit $CO_2$ als Zusatzgas. | | | | | | | | |
| 100 | 0 | 13,3 | 200 | 0 | 26,1 | 300 | 0 | 36,6 |
| 300 | 130 | 17,3 | 400 | 130 | 30,4 | 450 | 97 | 39,2 |
| 500 | 260 | 20,8 | 600 | 260 | 34,3 | 600 | 195 | 42,4 |
| 760 | 428 | 24,6 | 760 | 363 | 37,8 | 760 | 298 | 45,6 |
| | | $\Delta = 11,3$ | | | $\Delta = 11,7$ | | | $\Delta = 9,0$ |

* Handb. d. Phys. Bd. IX, 399, 1927.

| HCl, Partialdruck 100 mm $Z_1 = 64 . 10^7$ | | | HCl, Partialdruck 200 mm $Z_1 = 128 . 10^7$ | | | HCl, Partialdruck 300 mm $Z_1 = 192 . 10^7$ | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $p$ in mm | $Z_2 . 10^{-7}$ | % Abs. | $p$ in mm | $Z_2 . 10^{-7}$ | % Abs. | $p$ in mm | $Z_2 . 10^{-7}$ | % Abs. |
| | | | b) Versuche mit $H_2$ als Zusatzgas. | | | | | |
| 100 | 0 | 13,5 | 200 | 0 | 24,9 | 300 | 0 | 36,4 |
| 300 | 301 | 15,7 | 400 | 301 | 27,2 | 450 | 226 | 37,1 |
| 500 | 602 | 17,0 | 600 | 602 | 28,2 | 600 | 452 | 38,3 |
| 760 | 993 | 17,8 | 760 | 842 | 29,4 | 760 | 691 | 39,2 |
| | | $\Delta = 4,3$ | | | $\Delta = 4,5$ | | | $\Delta = 2,8$ |
| | | | c) Versuche mit $N_2$ als Zusatzgas. | | | | | |
| 100 | 0 | 10,7 | 200 | 0 | 25,6 | 300 | 0 | 36,0 |
| 300 | 133 | 15,6 | 400 | 133 | 28,9 | 450 | 100 | 38,2 |
| 500 | 266 | 17,6 | 600 | 266 | 32,0 | 600 | 200 | 40,3 |
| 760 | 438 | 21,0 | 760 | 372 | 34,2 | 760 | 305 | 42,4 |
| | | $\Delta = 10,3$ | | | $\Delta = 8,6$ | | | $\Delta = 6,4$ |
| | | | d) Versuche mit Argon als Zusatzgas. | | | | | |
| 100 | 0 | 11,1 | 200 | 0 | 24,3 | 300 | 0 | 35,5 |
| 300 | 118 | 13,3 | 400 | 118 | 26,0 | 450 | 88 | 36,9 |
| 500 | 235 | 15,0 | 600 | 235 | 26,9 | 600 | 176 | 37,9 |
| 760 | 388 | 16,7 | 760 | 329 | 28,0 | 760 | 270 | 38,5 |
| | | $\Delta = 5,6$ | | | $\Delta = 3,7$ | | | $\Delta = 3,0$ |

$T = 293^0$ zugrunde gelegt, also die in den verschiedenen Jahreszeiten verschiedene Temperatur außer acht gelassen.

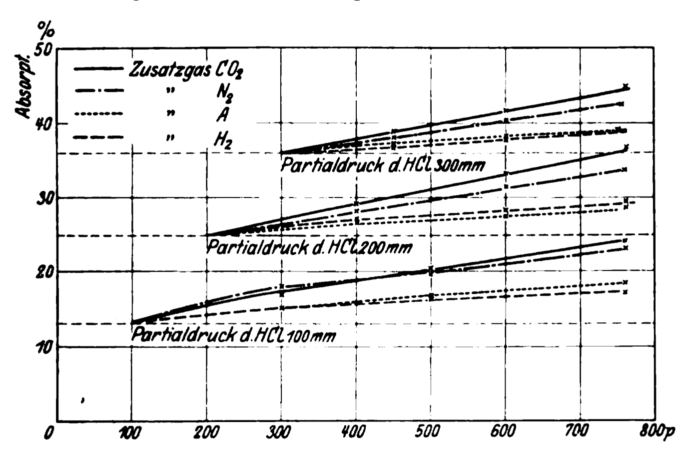



Fig. 4. % Absorption als Funktion des Gesamtdruckes. — (Die Kurvenpunkte stimmen mit den in Tabelle 2 angegebenen Werten nicht überein. Die verschiedenen Kurven sind vielmehr durch eine Parallelverschiebung auf die gleichen Ausgangspunkte 13 %, 25 % und 36 % gebracht. Vgl. Abschnitt III, Fehlerquellen.)

In den Kurven Fig. 4 ist die prozentuale Absorption als Funktion des Gesamtdruckes $p$ aufgetragen. Fig. 5 führt zum Vergleich die

Messungen von E. v. Bahr* an, bei denen Luft als Zusatzgas benutzt wurde. Die Gesamtänderung der Absorption stimmt ungefähr mit den hier vorliegenden Messungen $HCl + N_2$ überein. Eine leichte Krümmung der Kurve für den Partialdruck 100 mm scheint reell zu sein. Für die übrigen Kurven konnte jedoch eine so starke Krümmung, wie sie

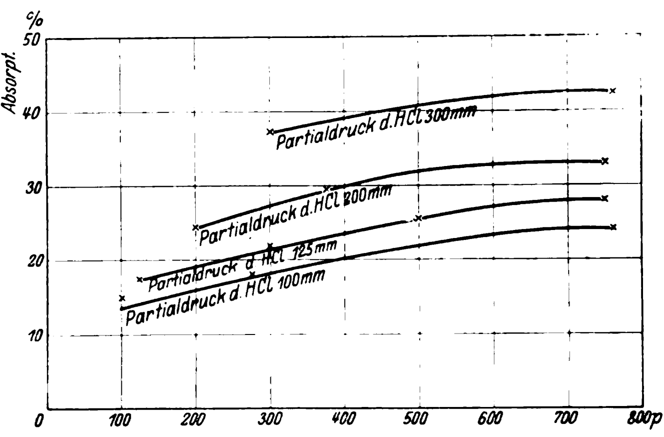



Fig. 5. Messungen von E. v. Bahr. Zusatzgas: Luft; Rohrlänge 16 cm.

E. v. Bahr angibt, nicht nachgewiesen werden. Die erhaltenen Kurven zeigten vielmehr alle einen nahezu geraden Verlauf; die Änderung der Absorption ist also dem Partialdruck des Fremdgases annähernd proportional. Aus den Figuren ergibt sich, daß $CO_2$ und $N_2$ die stärksten Absorptionsänderungen hervorrufen, während der Einfluß von Ar und $H_2$ nur etwa halb so stark ist.

## VI. Diskussion der Ergebnisse.

Ein Vergleich der Ergebnisse mit den berechneten Stoßzahlen $Z_1$ zeigt, daß für $N_2$ und $CO_2$, die dem HCl gegenüber die gleiche Stoßzahl besitzen, auch die Zunahme der Absorption annähernd dieselbe ist**). Daraus folgt, daß das Resultat für diese beiden Gase der Theorie von Lorentz nicht widerspricht. Denn obgleich eine spektrale Zerlegung nicht vorgenommen wurde, die Breite der einzelnen Linien also nicht bekannt ist, kann man wohl so viel behaupten, daß einer gleichen Änderung der Gesamtabsorption auch eine gleiche Linienverbreiterung entsprechen muß.

* E. v. Bahr, Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 673, 1913.

** Die Werte für $N_2$ sind im Mittel etwas kleiner als diejenigen für $CO_2$, jedoch bei weitem nicht so gering wie die Werte für $H_2$ und A.

Ferner ist der Schluß berechtigt, daß einer Verbreiterung durch intramolekularen Starkeffekt, so wie sie Holtsmark angegeben hat — wenn überhaupt vorhanden —, gegenüber der Stoßverbreiterung nur untergeordnete Bedeutung zukommt. Denn die Wirkung des Argons, dessen Feld wegen seiner Symmetrie verschwindend klein sein muß, ließe sich durch diese Theorie auf keine Weise erklären.

Aber auch die Theorie von Lorentz läßt sich unter Zugrundelegung der gaskinetischen Stoßzahl nicht aufrecht erhalten, wie es Trumpy*) vermutete. So ist die Stoßzahl $Z_2$ für Chlorwasserstoff-Argon um etwa 10 % kleiner als die entsprechenden Zahlen für $N_2$ und $CO_2$, während die Änderung der Absorption nur etwa halb so groß ist wie bei den beiden letzgenannten Gasen. Schon dieses Resultat zeigt, daß die Lorentzsche Theorie auch im Gebiet der langen Wellen in ihrer ursprünglichen Form nicht zu benutzen ist, und daß die Resultate zum mindesten von einem Stoßfaktor $c$ abhängen, über dessen physikalische Bedeutung man nur Vermutungen äußern kann. Noch auffallender ist der geringe Einfluß des Wasserstoffs, dessen Stoßzahl $Z_2$ etwa zwei bis dreimal so groß ist wie die der übrigen Gase.

Nimmt man also an, daß die Halbwertsbreite bestimmt ist durch die Formel

$$\Delta \nu = \frac{c \cdot Z}{2\pi}$$

($Z$ = Zahl der Zusammenstöße eines HCl-Moleküls, $c$ = optischer Stoßfaktor), so ist nach den vorliegenden Messungen $c$ am größten für $N_2$ und $CO_2$, am kleinsten für $H_2$, während $c$ für Ar einen mittleren Wert besitzt. Demgegenüber fand Schütz** bei seinen Untersuchungen an den $D$-Linien für die Zusatzgase $H_2$, $N_2$ und Ar die Stoßfaktoren 1,7, 2,9, 3,6, also für Argon einen größeren Wert als für Stickstoff. Dies zeigt, daß die Größe von $c$ sowohl vom absorbierenden als auch vom Zusatzgase abhängt, eine Tatsache, die noch der weiteren Aufklärung bedarf.

Andererseits ist es auch möglich, daß der hier beobachtete geringe Einfluß des Wasserstoffs auf seine im Verhältnis zur Rotationsdauer des HCl-Moleküls große Geschwindigkeit zurückzuführen ist, daß also die Zahl der „Zusammenstöße“ eines HCl-Moleküls mit $H_2$-Molekülen zwar groß ist, das einzelne $H_2$-Molekül aber nicht lange genug im Bereich des absorbierenden Moleküls bleibt, um einen wesentlichen Einfluß auszuüben. Um hiervon ein ungefähres Bild zu erhalten, wurde die Rota-

* B. Trumpy, ZS. f. Phys. **40**, 594, 1926.
** W. Schütz, ebenda **45**, 30, 1927.

tionsdauer eines HCl-Moleküls mit der Stoßdauer, d. h. mit der Zeit, während der sich das störende Molekül in nächster Nähe des gestörten befindet, verglichen. Dabei wurde mit Stoßdauer der Ausdruck

$$\frac{\text{Summe der Moleküldurchmesser}}{\text{mittlere relative Geschwindigkeit}}$$

bezeichnet. Da die mittlere relative Geschwindigkeit $g$ zweier Gase gegeben ist durch die Formel

$$g = \sqrt{(\bar{c}_1)^2 + (\bar{c}_2)^2},$$

so erhält man nach Tabelle 1 bei einer Temperatur von 20° C für die Stoßdauer folgende Zahlenwerte:

| $HCl-CO_2$ | $HCl-H_2$ | $HCl-N_2$ | $HCl-A$ | |
|---|---|---|---|---|
| $1{,}18 \cdot 10^{-12}$ | $0{,}31 \cdot 10^{-12}$ | $1{,}01 \cdot 10^{-12}$ | $1{,}08 \cdot 10^{-12}$ | Sekunden. |

Die Dauer einer Rotation dagegen beträgt für eine Wellenlänge von $100\,\mu$:

$$\frac{\text{Wellenlänge}}{\text{Lichtgeschwindigkeit}} = 0{,}33 \cdot 10^{-12}\,\text{sec.}$$

Während also das $H_2$-Molekül nur für die Dauer einer Umdrehung in der Nähe des absorbierenden HCl-Moleküls bleibt, ist die Verweilzeit der übrigen Gasmoleküle drei- bis viermal so groß, und es ist immerhin denkbar, daß, wenn Rotationsdauer und Stoßdauer von derselben Größenordnung sind, dieser Umstand eine Rolle spielt und die geringere Wirksamkeit der Stöße des $H_2$-Moleküls erklärt.

Eine Prüfung dieser Vermutung ist möglich, wenn man zu noch längeren Wellen, etwa zum Spektrum der Quarzquecksilberlampe übergeht. In diesem Bereich müßte, wenn die Annahme richtig ist, auch der Einfluß des Stickstoffes und der Kohlensäure wesentlich geringer werden. Da jedoch hierüber noch keine genauen Messungen vorliegen*, so muß eine weitere Klärung der Zukunft überlassen werden.

Die vorliegende Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Universität Berlin auf Anregung und unter Leitung von Herrn Professor Dr. Hettner ausgeführt, dem ich für seine vielfachen Ratschläge und sein stetes Interesse an dem Fortschritt der Arbeit zu großem Dank verpflichtet bin.

Berlin, im Dezember 1927.

* Die Untersuchungen von E. v. Bahr mit der Quarzquecksilberlampe (Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 673, 1913) wurden nur für $SO_2$ als absorbierendes Gas durchgeführt, ein Gas, dessen Molekülkonstanten noch nicht genügend bekannt sind. Daher läßt sich die Theorie an diesem Gase nicht nachprüfen.



# Über die photochemische Wirkung von Röntgenstrahlen verschiedener Wellenlänge.

Von **R. Glocker** und **O. Risse** in Stuttgart.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 3. April 1928.)

Die Zersetzung von $H_2O_2$ und $K_2S_2O_8$ wird im Wellenlängenbereich 0,19 bis 1,54 Å untersucht und die erforderliche Strahlungsenergie bestimmt.

Wie von dem einen* von uns früher gezeigt werden konnte, besteht für eine Reihe von physikalischen Wirkungen der Röntgenstrahlen (Ionisation, photographische Schwärzung, Fluoreszenzlichterregung, Leitfähigkeitsänderung von bestrahlten festen Dielektrika und von Selenzellen) ein einfaches Gesetz über die Abhängigkeit der Wirkung von der Wellenlänge der Strahlen: Die beobachtete Wirkung ändert sich mit der Wellenlänge im gleichen Verhältnis wie der in Photo- und Comptonelektronenenergie verwandelte Bruchteil der auffallenden Röntgenenergie. Es erschien nun von Interesse zu prüfen, ob dieses Gesetz auch noch für andere photochemische Wirkungen, außer der untersuchten Wirkung auf die photographische Emulsion, gültig ist.

Bei der Auswahl einer geeigneten photochemischen Reaktion ergeben sich einige Schwierigkeiten, weil die meisten der bekannten Röntgenreaktionen, wie z. B. die Jodausscheidung aus bestrahlten Jodoformlösungen**, keine einfachen Reaktionen sind; als Folge der primären Abscheidung tritt eine Sekundärreaktion auf, die daran erkenntlich ist, daß die ausgeschiedene Menge des Jods nicht proportional der auffallenden Röntgenenergie bei konstant gehaltener Strahlungsqualität ist, und daß die Reaktion nach Aufhören der Bestrahlung noch einige Zeit weiterläuft. Ferner muß der auszuwählende Stoff eine genügend große Empfindlichkeit gegenüber Röntgenstrahlen besitzen, um die mehrstündigen Expositionszeiten nicht allzusehr ausdehnen zu müssen.

Unter diesem Gesichtspunkt wurden verschiedene Reaktionen in zahlreichen Vorversuchen geprüft und schließlich zwei als besonders geeignet ausgewählt, die Sauerstoffabspaltung aus Wasserstoff-

* R. Glocker, ZS. f. Phys. **43**, 827, 1927; **46**, 764, 1928.
** L. Baumeister und R. Glocker, ZS. f. phys. Chemie **47**, 368, 1921.

superoxyd und aus Kaliumpersulfat. Die erste Reaktion ist wesentlich empfindlicher gegen die Röntgenstrahlen, aber auch empfindlicher gegen kleinste Verunreinigungen des Wassers* und gegen katalytische Wirkungen des Paraffinwandbelages der Küvette. Die Küvette selbst bestand aus zwei durch Duraluminiumschrauben, mit einem Zwischenraum von 5,0 mm zusammengehaltenen Bakelitscheiben, deren Dicke gleich der Wandstärke der ebenfalls aus Bakelit verfertigten Ionisationskammer war, so daß sich eine besondere Absorptionskorrektion erübrigte. Solche mit einem dünnen Belag von Graphit-Siliciummischung bestrichene Kammern haben die Eigenschaft**, in einem großen Wellenlängenbereich, von der Wellenlänge der Strahlen unabhängig, den Ionisationsstrom in R-Einheiten anzugeben. Nur für die langwelligste Strahlung von 1,54 Å mußte, wie durch Vergleich mit einer Luftkammer ermittelt wurde, der gemessene Strom um 10% erhöht werden***. Die Versuchsanordnung war so getroffen, daß genau an die Stelle der Küvette die Kammer eines Wulfelektrometers I**** gebracht werden konnte. Die Kammer eines Wulfelektrometers II befand sich, etwa 80 cm entfernt, dauernd im Strahlengang und diente zur fortlaufenden Messung der aufgestrahlten Röntgenenergie. Vor und nach Beendigung jedes Versuches wurde das Verhältnis der Ströme der Kammern I und II bestimmt und damit die auf den Mittelpunkt der Küvette auffallende Röntgenenergie in R-Einheiten erhalten.

Die Messung der umgesetzten Menge $H_2O_2$ bzw. $K_2S_2O_8$ erfolgte titrimetrisch mit n/300 Kaliumpermanganatlösung†, da es sich günstig erwies, sehr verdünnte Lösungen von Wasserstoffsuperoxyd bzw. Kaliumpersulfat (m/600) anzuwenden. Als Strahlungsquelle dienten technische Röntgenröhren mit verschiedenen Antikathodenmaterialien, deren $K_\alpha$-Strahlung durch selektiv absorbierende Filter ausgefiltert wurde. Die Betriebsspannung und die Dicke des Filters wurden auf Grund von Messungen der Halbwertschicht der Strahlung in Aluminium bzw. Kupfer ausgewählt. Die von einer auftreffenden Röntgenenergie von 14340 R-Einheiten in einem Volumen von 1 qcm Oberfläche und 0,5 cm Dicke umgesetzten Mengen von $H_2O_2$ und $K_2S_2O_8$ sind, ausgedrückt in

* Sogar Leitfähigkeitswasser nicht ausgenommen.

** R. Glocker, ZS. f. techn. Phys. 7, 571, 1926 und R. Glocker und E. Kaupp, Strahlentherapie 23, 447, 1927 und 24, 517, 1927.

*** Die Ursache liegt in der Form der Kammer.

**** In der Ausführung von Koch und Sterzel (Wulfionometer).

† Über die Einzelheiten des Verfahrens und über die Wirkung von Zusätzen wird der eine von uns (O. Risse) an anderer Stelle berichten.

Kubikzentimetern n/300 Kaliumpermanganatlösung *, in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1.

| Wellenlänge in Å | Umgesetzte Menge in ccm | | Relative Werte | |
|---|---|---|---|---|
| | $H_2O_2$ | $K_2S_2O_8$ | $H_2O_2$ | $K_2S_2O_8$ |
| 0,19 | 0,155 | 0,0634 | 1,21 | 1,23 |
| 0,56 | 0,128 | 0,052 | 1 | 1 |
| 0,71 | 0,111 | 0,0476 | 0,87 | 0,90 |
| 1,54 | 0,0281 | 0,0113 | 0,22 | $0,21_7$ |

Der in Photo- und Comptonelektronenenergie verwandelte Betrag der auffallenden Röntgenenergie ist nach früherem

$$\gamma = \frac{\bar{\mu} + \sigma_r}{\mu}(1 - e^{-\mu D}), \tag{1}$$

wobei $\mu$ der Schwächungskoeffizient, $\bar{\mu}$ der Absorptionskoeffizient und $\sigma_r$ der Rückstoßkoeffizient** der $D$ cm dicken Lösung ist; bei dem hohen Verdünnungsgrad stimmen diese Größen praktisch mit denen des reinen Wassers überein (Tabelle 2).

$\sigma_e$ ist der Betrag des Streukoeffizienten $\sigma$, der in Wellenstrahlung verwandelt wird.

Tabelle 2. Absorption und Streuung in Wasser.

| Wellenlänge in Å | $\mu$ | $\bar{\mu}$ | $\sigma_r$ | $\bar{\mu} + \sigma_r$ | $\sigma_e$ | $\sigma$ | $\gamma'$ | | $\gamma$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,19 | 0,19 | 0,015 | 0,016 | 0,031 | 0,159 | 0,175 | 0,091 | 0,326 | 0,0150 | 0,076 |
| 0,56 | 0,65 | 0,45 | 0,008 | 0,46 | 0,19 | 0,20 | 0,278 | 1 | 0,197 | 1 |
| 0,71 | 1,13 | 0,92 | 0,005 | 0,92 | 0,21 | 0,21 | 0,431 | 1,55 | 0,351 | 1,79 |
| 1,54 | 8,77 | 8,55 | — | 8,55 | 0,22 | 0,22 | 0,988 | 3,55 | 0,965 | 4,90 |

Die Gleichung (1) gibt die in der gesamten Lösung, also einschließlich der Atome des Lösungsmittels, entstehende Elektronenenergie an unter der vereinfachenden Voraussetzung, daß die gesamte Streustrahlung nach Abzug der auf die Comptonelektronen entfallenden gestreuten Energie vollständig aus der Schicht austritt. Tatsächlich bestehen aber in dieser Hinsicht starke Unterschiede; bei langwelligen Röntgenstrahlen wird die ganze Streustrahlung selbst wieder in der Schicht absorbiert und auf diese Weise in Elektronenenergie verwandelt, bei kurzwelligen Strahlen ist dieser so entstehende zusätzliche Betrag der Elektronenenergie verschwindend klein.

* 1 cm³ n/300 $KMnO_4$ entspricht 1 cm³ m/600 $H_2O_2$ bzw. $K_2S_2O_8$.

** Aus der Comptonschen Formel errechnet unter Berücksichtigung der Tatsache, daß das H-Atom doppelt so stark streut als die anderen Atome.

Der erste Extremfall läßt sich durch die Gleichung (2) darstellen; der in Elektronenenergie verwandelte Bruchteil der auftreffenden Röntgenenergie ist dann

$$\gamma' = 1 - e^{-\mu D}. \tag{2}$$

In Fig. 1 ist $\gamma$ (ausgezogene Linie) bzw. $\gamma'$ (gestrichelte Linie) als Funktion der Wellenlänge dargestellt und mit Kreisringen das Verhältnis der umgesetzten Mengen $M$ von $H_2O_2$ bzw. $K_2S_2O_8$ zum Ionisationsstrom $i$ eingetragen, bezogen auf die Werte für $\lambda = 0{,}56$ Å als Einheit. Die Lage der Punkte ist für beide Stoffe genau dieselbe; das Verhältnis der bei gleicher Wellenlänge umgesetzten Menge ist konstant; im Mittel wird von der gleichen Röntgenenergie eine 2,45 mal größere Menge bei $H_2O_2$ umgesetzt als bei $K_2S_2O_8$. Wenn für die photochemische Wirkung nur die in den Atomen der gelösten Stoffe entstehenden Elektronen wirksam wären, so müßte der Gang von $M/i$ mit der Wellenlänge im kurzwelligen Gebiet, in dem bei $H_2O_2$ der Beitrag der Rückstoßelektronen stark hervortritt, für beide Stoffe verschieden sein. Für $\lambda = 0{,}56$ Å und $\lambda = 0{,}19$ Å müßte sich verhalten $M/i$ wie $1 : 1{,}24$ für $H_2O_2$ bzw. wie $1 : 0{,}82$ für $K_2S_2O_8$. Das experimentelle Verhältnis ist in beiden Fällen $1 : 1{,}21$ bzw. $1{,}23$. Damit ist also eindeutig bewiesen, daß alle in der Lösung erzeugten Elektronen für die Sauerstoffabspaltung wirksam sind.

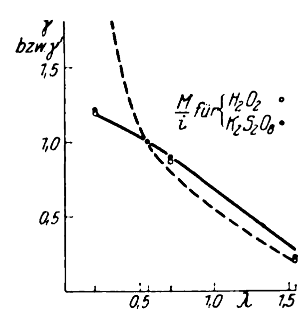


Fig. 1. Elektronenenergie und photochemisch umgesetzte Menge in Abhängigkeit von der Wellenlänge.

Wie aus Fig. 1 zu ersehen ist, folgen die Meßpunkte eher der Kurve $\gamma$. Um den verschiedenen Ausstrahlungsverhältnissen der Streustrahlung Rechnung zu tragen, wurde mit Hilfe der früher von dem einen von uns* angegebenen Formeln für jede Wellenlänge berechnet, wieviel Prozent der Energie der Wellenstreustrahlung in der Schicht absorbiert wird (2. Spalte der Tabelle 3). Hieraus läßt sich mit Hilfe des Verhältnisses $\sigma_v/\mu$ berechnen, welcher zusätzliche Betrag durch sekundäre Streustrahlung in Elektronenenergie verwandelt wird (Spalte 3), so daß sich als gesamter Betrag der Elektronenenergie der mit $\gamma_0$ bezeichnete Wert in Spalte 4 ergibt. Zum Vergleich mit den experimentell gemessenen Werten von $M/i$ wird $\gamma_0$

* R. Glocker, Phys. ZS. **19**, 249, 1918.

dividiert durch die Empfindlichkeit der Ionisationskammer* gegenüber Strahlen von verschiedener Wellenlänge.

Tabelle 3.

| Wellenlänge in Å | In der Schicht werden von der entstehenden Streustrahlung vernichtet | Zusätzlicher Betrag der Elektronenenergie | Gesamtbetrag der Elektronenenergie $\gamma_0$ | $\frac{\gamma_0}{i}$ | $\left(\frac{M}{i}\right)_{H_2O_2}$ | $\left(\frac{M}{i}\right)_{K_2S_2O_8}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,19 | 15 % | 0,00184 | 0,0171 | 1,19 | 1,21 | 1,23 |
| 0,56 | 33 | 0,019 | 0,218 | 1 | 1 | 1 |
| 0,71 | 45 | 0,029 | 0,382 | $0,90_5$ | 0,87 | 0,90 |
| 1,54 | 85 | 0,024 | 0,990 | $0,24_5$ | 0,22 | $0,21_7$ |

Der Vergleich der letzten drei Spalten der Tabelle 3 zeigt, mit welch guter Übereinstimmung das Gesetz der Proportionalität zwischen ausgeschiedener Menge und dem in Elektronenenergie verwandelten Bruchteil der Röntgenenergie erfüllt ist.

Zur Berechnung der absoluten Energien $E$, gemessen in Erg/qcm, hat man die in R-Einheiten gemessenen Ionisationen $i$ für jede Wellenlänge gemäß der Gleichung**

$$\varepsilon = 0,36 \left(\frac{\mu + \sigma_v}{\varrho}\right)_{\text{Luft}} \cdot \frac{E}{i} \tag{3}$$

umzurechnen. Es ergibt sich unter Zugrundelegung eines Wertes*** von 35 Volt für die Ionisierungsarbeit $\varepsilon$

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $E/i =$ | 2990 | 192 | 100 | 10,7 |
| für $\lambda =$ | 0,19 | 0,56 | 0,71 | 1,54 Å |

In Tabelle 4 ist die zur völligen Umsetzung von 1 ccm m/600 $H_2O_2$-Lösung erforderliche, auf 1 qcm auffallende Strahlungsenergie $E_0$ in R (Spalte 2) bzw. in Erg/qcm (Spalte 3) angegeben, während Spalte 4 die in Elektronenenergie verwandelte Strahlungsenergie $E_e$ enthält. Diese ergibt sich mit guter Genauigkeit als von der Wellenlänge der Strahlung unabhängig.

Tabelle 4.

| $\lambda$ in Å | $E_0$ in R | $E_0$ in Erg/qcm | $E_e$ in Erg/qcm |
|---|---|---|---|
| 0,19 | 92 500 | $276 \cdot 10^6$ | $4,7 \cdot 10^6$ |
| 0,56 | 112 000 | $215 \cdot 10^6$ | $4,7 \cdot 10^6$ |
| 0,71 | 129 000 | $129 \cdot 10^6$ | $4,9 \cdot 10^6$ |
| 1,54 | 492 000 | $52,6 \cdot 10^6$ | $5,2 \cdot 10^6$ |

* R. Glocker, ZS. f. Phys. **43**, 832, Tabelle 2, 1927, unter Korrektion des Wertes für $\lambda = 1,54$ Å für die Bakelitkammer.

** W. Rump, ZS. f. Phys. **43**, 254, 1927.

*** H. Kulenkampff, Ann. d. Phys. **79**, 97, 1926.

Um ein und denselben photochemischen Effekt mit Röntgenstrahlen verschiedener Wellenlänge hervorzubringen, müssen solche Röntgenenergien jeweils aufgewendet werden, daß die hieraus entstehende Elektronenenergie gleich ist; diese beträgt für die Sauerstoffabspaltung aus hochverdünnten Wasserstoffsuperoxydlösungen, umgerechnet auf 1 Mol $H_2O_2$, 70 kcal. Wie an anderer Stelle* gezeigt wurde, ist der Ionisationsstrom in Luft ein direktes Maß für den in Elektronenenergie verwandelten Anteil der Röntgenenergie. Umgerechnet auf sehr dünne Schichten der Lösung mit einer linear mit der Dicke zunehmenden Absorption der Röntgenstrahlen müssen also zur Erzielung gleicher photochemischer Wirkung jeweils eine gleiche Anzahl R bei den Strahlungen verschiedener Wellenlänge auffallen **.

Von Fricke*** und Mitarbeitern wurde kürzlich die Umwandlung von Oxyhämoglobin in Methämoglobin bzw. von Ferrosulfat in Ferrisulfat im Wellenlängenbereich von 0,2 bis 0,76 Å für drei durch selektive Filter homogenisierte Strahlungen des Bremsspektrums untersucht und das Ergebnis folgendermaßen ausgedrückt: „Für ein konstantes Verhältnis der in der Lösung und in der Luft absorbierten**** Röntgenenergie ist das Verhältnis der chemischen Wirkung zur Ionisation von der Wellenlänge unabhängig". Nimmt man die an anderer Stelle † erörterte Beziehung zwischen Ionisationswirkung und Elektronenenergie hinzu, so ergibt sich hieraus die von uns oben ausgesprochene, etwas allgemeiner gehaltene Formulierung, welche die beobachteten photochemischen Reaktionen in dieselbe Klasse einordnet wie die photographische Wirkung, die Fluoreszenzlichterregung u. a. In der Tat handelt es sich bei den Zersetzungen von Wasserstoffsuperoxyd, Kaliumpersulfat, Oxyhämoglobin und Ferrosulfat um einen Spezialfall des Grundgesetzes der physikalischen Röntgenstrahlenwirkung, daß nämlich die Wirkung unabhängig von der Wellenlänge gleich dem in Elektronenenergie verwandelten Bruchteil der Röntgenenergie ist. Es ist zu erwarten, daß sich dieses Gesetz ganz allgemein auch als das Grund-

* R. Glocker, l. c.

** Dieser Satz gilt nur näherungsweise; da die effektive Atomzahl der Lösung ($N_{eff.} = 7,4$) nicht genau mit der der Luft ($N_{eff.} = 7,6$) übereinstimmt, und da das H-Atom doppelt so stark streut, besteht ein kleiner Unterschied in der Wellenlängenabhängigkeit der Elektronenenergie der Lösung und der Luft.

*** H. Fricke und B. W. Peterson, Strahlentherapie **26**, 329, 1927 bzw. H. Fricke und St. Morse, ebenda, S. 749.

**** Def. bei Fricke: Abs. = photoelektr. Abs. + Comptonabs.

† R. Glocker, l. c.

gesetz der chemischen Wirkung der Röntgenstrahlen bestätigen lassen wird insoweit, als es sich um reine Röntgenreaktionen mit Ausschluß von Sekundärreaktionen handelt. Das photochemische Äquivalenzgesetz ist für Röntgenstrahlen ungültig, wie schon am Beispiel der photographischen Emulsion früher* gezeigt wurde, weil außer dem primär ausgelösten Elektron eine sehr große Anzahl von Sekundärelektronen erzeugt wird.

## Zusammenfassung.

1. Bei der Sauerstoffabspaltung aus stark verdünnten wässerigen Lösungen von Wasserstoffsuperoxyd und Kaliumpersulfat unter der Wirkung von Röntgenstrahlen mit den Wellenlängen 0,19 bzw. 0,56 bzw. 0,71 bzw. 1,54 Å ist die zersetzte Menge von der Wellenlänge unabhängig, wenn als wirksame Energie nur der in Elektronenenergie verwandelte Bruchteil der Röntgenenergie in Betracht gezogen wird.

2. Die bei m/600-Lösungen von $H_2O_2$ zur vollständigen Zersetzung erforderliche Elektronenenergie beträgt 70 kcal pro Mol $H_2O_2$; bei $K_2S_2O_8$ ist sie 2,45 mal größer.

3. Es wird nachgewiesen, daß nicht bloß die aus den Atomen der gelösten Stoffe befreiten Elektronen, sondern alle in der Lösung erzeugten Elektronen photochemisch wirksam sind.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sind wir für mannigfache Unterstützung der Arbeit zu herzlichem Danke verpflichtet.

Stuttgart, Röntgenlaboratorium an der Techn. Hochschule.

* R. Glocker, ZS. f. Phys. **40**, 479, 1926; J. Eggert und W. Noddack, ebenda **48**, 222, 1927.



# Zur Quantentheorie des rotierenden Elektrons.

Von **Friedrich Möglich** in Berlin-Lichterfelde.

(Eingegangen am 11. April 1928.)

Im Anschluß an eine Arbeit von Dirac werden diejenigen Transformationsmatrizen bestimmt, die für den Elektronendrall und die Eigenfunktionen die Stelle der Lorentztransformation einnehmen. Es wird ferner eine Invariante angegeben, aus der durch Variation der Diracschen Eigenfunktionen und der elektromagnetischen Potentiale die Gleichungen für die Materiewellen und für das elektromagnetische Feld gewonnen werden können. Im Anschluß daran ergibt sich leicht ein Ausdruck für den Vierervektor des Teilchenstromes.

In einer kürzlich erschienenen bewundernswerten Arbeit hat Herr P. A. M. Dirac* die relativistische Quantenmechanik mächtig gefördert. Die nachfolgenden Ausführungen schließen direkt an die eben genannte Diracsche Arbeit an und sollen weiter nichts darstellen, als einige formale Ergänzungen zu Diracs Überlegungen. So sollen vor allem diejenigen Transformationen hier betrachtet werden, die die Eigenfunktionen eines und desselben Vorgangs, von verschiedenen Bezugssystemen beurteilt, ineinander umzurechnen gestatten. Mit ihrer Hilfe lassen sich auch die Vektoreigenschaften gewisser, mit den Wellenfunktionen gebildeter Bilinearformen nachweisen. Man findet ferner eine „Lagrangefunktion“ $L$, aus der man durch Variation nicht nur die Diracschen Gleichungen, sondern auch die Maxwellschen Gleichungen erhalten kann. Mit Hilfe der Transformationen für die Wellenfunktionen gelingt der Nachweis der Invarianz von $L$ sehr leicht.

Hingegen nicht erörtert werden eine Reihe von Fragen, die sich an den Energieimpulstensor der Materiewellen anschließen. Dieser läßt sich aus der eben genannten Funktion $L$ sehr leicht berechnen und ist, im Gegensatz zu dem seinerzeit von Schrödinger** abgeleiteten Tensor, nicht mehr symmetrisch. Auf die hier vorliegenden sehr eigenartigen Verhältnisse hoffen wir in kurzer Zeit zurückkommen zu können.

---

* P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. (A) **117**, 610, 1928.
** E. Schrödinger, Ann. d. Phys. (4) **82**, 265, 1927.

## I. Die räumliche Drehung und die sie begleitende unitäre Transformation.

Bei Anwesenheit eines äußeren elektromagnetischen Feldes lauten nach **Dirac** die Differentialgleichungen für das rotierende Elektron:

$$\eta_0\left(-\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial x_0}+\frac{e}{c}\Phi_0\right)\psi+\sum_{j=1}^{3}\eta_j\left(\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial x_j}+\frac{e}{c}\Phi_j\right)\psi-imc\psi=0. \quad (1)$$

Es bedeuten hier:

$$x_0=c.t;\quad \Phi_0=V;\quad \Phi_1=\mathfrak{A}_x;\quad \Phi_2=\mathfrak{A}_y;\quad \Phi_3=\mathfrak{A}_z.$$

Die Größen $\eta_\alpha$ sind die Spinmatrizen; wir wollen ihnen (nach **Dirac**) folgendes Aussehen geben*:

$$\left.\begin{aligned}\eta_0&=\begin{pmatrix}-i&0&0&0\\0&-i&0&0\\0&0&+i&0\\0&0&0&+i\end{pmatrix};\quad \eta_1=\begin{pmatrix}0&0&0&-i\\0&0&-i&0\\0&i&0&0\\i&0&0&0\end{pmatrix};\\ \eta_2&=\begin{pmatrix}0&0&0&-1\\0&0&1&0\\0&1&0&0\\-1&0&0&0\end{pmatrix};\quad \eta_3=\begin{pmatrix}0&0&-i&0\\0&0&0&i\\i&0&0&0\\0&-i&0&0\end{pmatrix}.\end{aligned}\right\} \quad (2)$$

Das „Produkt" $(\eta_\alpha\,\psi)$ hat folgenden Sinn:

$$(\eta_\alpha\,\psi)_j=\sum_{k=1}^{4}(\eta_\alpha)_{jk}\,\psi_k.$$

Unterwerfen wir nun die Gleichung (1) einer Transformation, die einer räumlichen Drehung entspricht, so bleiben $\frac{\partial}{\partial x_0}$ und $\Phi_0$ ungeändert, während sich die Operatoren $\frac{\partial}{\partial x_k}$ genau so transformieren, wie die räumlichen Komponenten von $\Phi_k$, d. h. wie dreidimensionale Vektorkomponenten. Seien $a_{ik}$ die Koeffizienten der Transformationsmatrix, so geht Gleichung (1) über in (unter der Annahme, daß die $\Phi_j=0$, was unwesentlich):

$$\frac{h}{2\pi i}\left\{-\eta_0'\frac{\partial\psi}{\partial x_0'}+\sum_{j=1}^{3}\eta_j'\frac{\partial\psi}{\partial x_j'}\right\}-imc\psi=0, \quad (3)$$

wobei

$$\eta_\alpha'=\sum_{j=1}^{3}a_{\alpha j}\,\eta_j\ (\alpha=1\ldots3)$$

---

* Die $\eta_i$ sind keine Integrale der Bewegungsgleichungen ($\dot\eta_i\neq0$). Die spezielle Wahl dieser Größen gemäß (2) kann nur zu einem bestimmten Zeitpunkt erfolgen. Für das Folgende genügt dies aber. Vgl. P. A. M. **Dirac**, Proc. Roy. Soc. (A) **118**, 351, 1928.

und die $x'_k$ die Koordinaten in dem neuen System sind (doch beachte man, daß $x'_0 = x_0$ und $\eta'_0 = \eta_0$ ist).

Dirac hat nachgewiesen, daß die Größen $\eta'_\alpha$ aus den $\eta_\alpha$ durch eine Transformation der Form $S^{-1}\eta_\alpha S$ hervorgehen, ohne aber diese Transformation aufgestellt zu haben. Um dies zu tun, beachten wir, daß die Koeffizienten einer Matrix, die eine Darstellung der Form $S^{-1} X S$ zulassen soll, Bilinearformen der Koeffizienten von $S$ und $S^{-1}$ sein müssen. Aus der Gleichung

$$\eta'_\alpha = \sum_{j=1}^{3} a_{\alpha j}\, \eta_j \quad (\alpha = 1, 2, 3) \tag{4}$$

folgt aber sofort, daß die Koeffizienten von $\eta'_\alpha$ Linearformen der Drehungstransformationskoeffizienten $a_{ik}$ sind. Daraus folgt weiter, daß die Koeffizienten der Matrix $S$ und $S^{-1}$ so beschaffen sind, daß die $a_{ik}$ als Bilinearformen durch sie dargestellt werden können. Man wird daher von vornherein die $a_{ik}$ als Bilinearformen oder quadratische Formen aufzuschreiben versuchen. Dies gelingt mit Hilfe der Cayley-Kleinschen Parameter.

Die dreidimensionale Drehgruppe enthält drei unabhängige Parameter, z. B. die drei Eulerschen Winkel $\vartheta$, $\varphi$, $\omega$. Wie sich durch diese die $a_{ik}$ ausdrücken lassen, ist bekannt*. Man sieht leicht, daß diese Darstellung uns jedoch nicht die $a_{ik}$, wie gewünscht, als Formen zweiten Grades gibt. Setzen wir aber

$$\left.\begin{aligned} \alpha &= \cos\frac{\vartheta}{2}\, e^{\frac{i}{2}(\varphi+\omega)}; & \beta &= i\sin\frac{\vartheta}{2}\, e^{-\frac{i}{2}(\varphi-\omega)};\\ \gamma &= i\sin\frac{\vartheta}{2}\, e^{+\frac{i}{2}(\varphi-\omega)}; & \delta &= \cos\frac{\vartheta}{2}\, e^{-\frac{i}{2}(\varphi+\omega)}, \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

so ergibt sich unschwer aus der bekannten Darstellung durch die Eulerschen Winkel diejenige durch die Cayley-Kleinschen Parameter:

| | $x_1$ | $x_2$ | $x_3$ |
|---|---|---|---|
| $x'_1$ | $\frac{1}{2}(\alpha^2 - \beta^2 - \gamma^2 + \delta^2)$ | $-\frac{i}{2}(\alpha^2 - \beta^2 + \gamma^2 - \delta^2)$ | $-(\alpha\gamma - \beta\delta)$ |
| $x'_2$ | $\frac{i}{2}(\alpha^2 + \beta^2 - \gamma^2 - \delta^2)$ | $\frac{1}{2}(\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2 + \delta^2)$ | $-i(\alpha\gamma + \beta\delta)$ |
| $x'_3$ | $\alpha\beta - \gamma\delta$ | $i(\alpha\beta + \gamma\delta)$ | $\alpha\delta + \beta\gamma$ |

(6)

* Man findet das Schema z. B. bei Klein-Sommerfeld, Über die Theorie des Kreisels, S. 19. Dabei ist unser $x'_1$, $x'_2$, $x'_3$ mit $X$, $Y$, $Z$ und unser $x_1$, $x_2$, $x_3$ mit $x$, $y$, $z$ identisch. Der hier mit $\omega$ bezeichnete Winkel heißt dort $\psi$.

Unter Beachtung von (4) findet man dann für die Matrizen $\eta'_\alpha$:

$$\left.\begin{aligned}
\eta'_1 &= \begin{vmatrix} 0 ; & 0 ; & i(\alpha\gamma-\beta\delta); & i(\gamma^2-\delta^2) \\ 0 ; & 0 ; & -i(\alpha^2-\beta^2); & -i(\alpha\gamma-\beta\delta) \\ -i(\alpha\gamma-\beta\delta); & -i(\gamma^2-\delta^2); & 0 ; & 0 \\ i(\alpha^2-\beta^2) ; & i(\alpha\gamma-\beta\delta); & 0 ; & 0 \end{vmatrix}; \\
\eta'_2 &= \begin{vmatrix} 0 ; & 0 ; & -(\alpha\gamma+\beta\delta); & -(\gamma^2+\delta^2) \\ 0 ; & 0 ; & (\alpha^2+\beta^2) ; & \alpha\gamma+\beta\delta \\ \alpha\gamma+\beta\delta ; & \gamma^2+\delta^2 ; & 0 ; & 0 \\ -(\alpha^2+\beta^2); & -(\alpha\gamma+\beta\delta); & 0 ; & 0 \end{vmatrix}; \\
\eta'_3 &= \begin{vmatrix} 0 ; & 0 ; & -i(\alpha\delta+\beta\gamma); & -2i\gamma\delta \\ 0 ; & 0 ; & 2i\alpha\beta ; & i(\alpha\delta+\beta\gamma) \\ i(\alpha\delta+\beta\gamma); & 2i\gamma\delta ; & 0 ; & 0 \\ -2i\alpha\beta ; & -i(\alpha\delta+\beta\gamma); & 0 ; & 0 \end{vmatrix}.
\end{aligned}\right\} \tag{7}$$

Diese Matrizen zerfallen offenbar in zwei zweireihige Matrizen, die noch dazu allein durch das Vorzeichen sich voneinander unterscheiden. Bezeichnen wir mit bzw. $\zeta'_1$, $\zeta'_2$, $\zeta'_3$ die zweireihigen Matrizen

$$\zeta'_1 = \begin{pmatrix} i(\alpha\gamma-\beta\delta); & i(\gamma^2-\delta^2) \\ -i(\alpha^2-\beta^2); & -i(\alpha\gamma-\beta\delta) \end{pmatrix}; \quad \zeta'_2 = \begin{pmatrix} -(\alpha\gamma+\beta\delta); & -(\gamma^2+\delta^2) \\ \alpha^2+\beta^2 ; & \alpha\gamma+\beta\delta \end{pmatrix};$$

$$\zeta'_3 = \begin{pmatrix} -i(\alpha\delta+\beta\gamma); & -2i\gamma\delta \\ 2i\alpha\beta ; & i(\alpha\delta+\beta\gamma) \end{pmatrix}$$

und mit bzw. $\zeta_1$, $\zeta_2$, $\zeta_3$ die aus den Matrizen Gleichung (2) resultierenden:

$$\zeta_1 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ -i & 0 \end{pmatrix}; \quad \zeta_2 = \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}; \quad \zeta_3 = \begin{pmatrix} -i & 0 \\ 0 & i \end{pmatrix},$$

so stehen wir vor der Aufgabe, zweireihige Transformationsmatrizen $P$ und $P^{-1}$ anzugeben, für die die Gleichungen

$$\zeta'_1 = P^{-1}\zeta_1 P; \quad \zeta'_2 = P^{-1}\zeta_2 P; \quad \zeta'_3 = P^{-1}\zeta_3 P \tag{8}$$

erfüllt sind.

Diese Aufgabe aber ist bereits von Pauli gelöst worden*. Man verifiziert leicht, daß die Matrizen

$$P = \begin{pmatrix} \alpha & \gamma \\ \beta & \delta \end{pmatrix}; \quad P^{-1} = \begin{pmatrix} \delta & -\gamma \\ -\beta & \alpha \end{pmatrix} \tag{9}$$

den Gleichungen (8) genügen.

Beachtet man noch die aus der Gleichung (5) folgende Relation:

$$\alpha\delta - \beta\gamma = 1,$$

so kann man leicht zeigen, daß auch wirklich $PP^{-1} = 1$ ist.

---

* W. Pauli, ZS. f. Phys. **43**, 601, 1927.

Mit Hilfe der Matrizen $P$ und $P^{-1}$ bilden wir nun vierreihige Matrizen, die die $\eta_\alpha$ [Gleichung (2)] in die $\eta'_\alpha$ [Gleichung (7)] überführen. Man zeigt nämlich sofort, daß unter Voraussetzung der Richtigkeit der Gleichungen (8) auch die folgenden Gleichungen gelten:

$$\left.\begin{aligned} R^{-1}\eta_0 R = \eta_0; \quad R^{-1}\eta_1 R = \eta'_1; \quad R^{-1}\eta_2 R = \eta'_2; \\ R^{-1}\eta_3 R = \eta'_3, \end{aligned}\right\} \tag{10}$$

wenn wir unter $R$ und $R^{-1}$ die folgenden Matrizen verstehen:

$$R = \begin{pmatrix} \beta & \delta & 0 & 0 \\ \alpha & \gamma & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \beta & \delta \\ 0 & 0 & \alpha & \gamma \end{pmatrix}; \quad R^{-1} = \begin{pmatrix} -\gamma & \delta & 0 & 0 \\ \alpha & -\beta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\gamma & \delta \\ 0 & 0 & \alpha & -\beta \end{pmatrix}. \tag{11}$$

Setzen wir jetzt (10) in die Gleichung (3) ein, so können wir, weil $R$ und $R^{-1}$ mit $i\,m\,c$ vertauschbar sind, $R^{-1}$ links vor die ganze Gleichung schreiben. Da $R^{-1}$ nicht Null ist, so kann das Produkt nur Null sein, wenn der zweite Faktor verschwindet, und dies bedeutet:

$$\frac{h}{2\pi i}\left\{-\eta_0\frac{\partial}{\partial x_0} + \sum_{j=1}^{3}\eta_j\frac{\partial}{\partial x'_j} + \frac{2\pi m c}{h}\right\} R\,\psi = 0. \tag{3a}$$

Dies aber ist die Gleichung (1)* mit folgenden Unterschieden: Die Koordinaten $x_1$, $x_2$, $x_3$ sind durch die gestrichenen Koordinaten eines durch räumliche Drehung aus dem ersten entstandenen Koordinatensystem ersetzt, und dann sind die Eigenfunktionen nicht mehr die $\psi$, sondern sie haben die Form $R\,\psi$. Wenn wir also in irgend einem Koordinatensystem die Funktionen $\psi_1$, $\psi_2$, $\psi_3$, $\psi_4$ als die Eigenfunktionen für einen physikalischen Vorgang ermittelt haben, so sind die Eigenfunktionen in einem anderen, durch Drehung aus diesem entstandenen Koordinatensystem [Transformationsgleichungen (6)]:

$$\left.\begin{aligned} \psi'_1 = \beta\,\psi_1 + \delta\,\psi_2; \quad \psi'_2 = \alpha\,\psi_1 + \gamma\,\psi_2; \quad \psi'_3 = \beta\,\psi_3 - \delta\,\psi_4; \\ \psi'_4 = \alpha\,\psi_3 + \gamma\,\psi_4. \end{aligned}\right\} \tag{12}$$

Aus der Matrix $R$ [Gleichung (11)] kann man dann die Matrix $R^{-1}$ ersichtlich dadurch erhalten, daß man erst zu der Matrix mit konjugiert komplexen Elementen übergeht und dann noch die Zeilen mit den Kolonnen vertauscht**. Eine Matrix, die auf diese Weise aus einer anderen hervorgeht, nennt man die zu dieser adjungierte Matrix; man bezeichnet die adjungierte Matrix im allgemeinen durch ein †. Wir

* Daß hier die Potentiale Null sind, ist unwesentlich, das Ergebnis ist genau so, wenn die $\Phi_i$ nicht verschwinden, weil $R$ und die $\Phi_i$ vertauschbar sind.

** Denn es ist $\alpha^* = \delta$; $\beta^* = -\gamma$ [vgl. Gleichung (5)].

sehen also, daß in unserem Falle die zu $R$ adjungierte Matrix $R^\dagger$ und die zu $R$ reziproke Matrix $R^{-1}$ miteinander identisch sind. Eine Transformation, für die die Matrixgleichung

$$R R^\dagger = 1 \tag{13}$$

gilt, nennt man unitär. Diese unitären Transformationen sind das hermitische Analogon zu den reell-orthogonalen Transformationen. Denn während z. B. bei den reell-orthogonalen Transformationen die Norm eines Vektors konstant bleibt, ist dies bei unitären Transformationen der Fall für die Summe der Absolutbeträge der Komponenten. In unserem Falle sieht man z. B. leicht, daß

$$J = \sum_{k=1}^{4} \psi_k \psi_k^* \tag{14}$$

invariant gegenüber der Transformation (12) ist, eine Tatsache, deren Beweis sich wesentlich auf Gleichung (13) stützt, wenn man beachtet, daß neben (12) die Gleichungen

$$\psi_1^{*\prime} = -\gamma \psi_1^* + \alpha \psi_2^*; \quad \psi_2^{*\prime} = \delta \psi_1^* - \beta \psi_2^*; \quad \psi_3^{*\prime} = -\gamma \psi_3^* + \alpha \psi_4^*;$$
$$\psi_4^{*\prime} = \delta \psi_3^* - \beta \psi_4^*$$

gelten.

Die Invarianz des Ausdrucks (14) bei räumlichen Drehungen des Koordinatensystems gestattet es, die Invariante (14) als Dichte der Teilchen zu deuten, wie das auch als Analogie zu dem Bornschen* und dem Paulischen** Ansatz sehr nahe liegt. Doch wird die Möglichkeit einer solchen Ausdeutung noch sehr wesentlich davon abhängen, wie sich der Ausdruck (14) gegenüber den Lorentztransformationen verhält. Denn offenbar muß sich die Teilchendichte bei einer Lorentztransformation so transformieren, wie die Zeitkomponente eines Vektors, und ferner müssen drei räumliche Vektorkomponenten gefunden werden, die durch die Teilchendichte zu einem Viererstrom ergänzt werden, der noch dazu divergenzfrei ist.

Es darf also der Ausdruck (14) bei einer Lorentztransformation nicht mehr invariant sein. Daraus folgt, daß die kanonische Transformation $S^{-1} \eta_\alpha S$ der $\eta_\alpha$ nicht unitär sein kann, wenn sie einer Lorentztransformation entsprechen soll. Wir werden im nächsten Abschnitt sehen, daß diese Bedingung erfüllt ist und wir werden erkennen, daß diese Bedingung nur deshalb erfüllt ist, weil die Lorentztransformation nicht mehr eine reelle, sondern eine imaginäre Drehung darstellt.

* M. Born, ZS. f. Phys. 38, 803, 1926.

** W. Pauli, l. c., S. 606, Gleichung (1a), (1b).

## II. Die Transformationen $S$, $T$, $U$ und ihre drei speziellen Lorentztransformationen.

Die Lorentzgruppe enthält sechs unabhängige Parameter, entsprechend den Verschiebungen in sich der sechs zweidimensionalen Koordinatenebenen in vier Dimensionen. Unter den sechs Parametern kann man drei so wählen, daß ihre Variation die Zeitachse ungeändert läßt. Dies ist die Gruppe der räumlichen Drehungen, die wir bereits erledigt haben. Es bleibt also noch eine dreiparametrige Untergruppe, bei der die Zeitachse immer transformiert wird. Diese Untergruppe können wir zusammensetzen aus drei speziellen Lorentztransformationen, nämlich der in der $x_1$-Richtung, der in der $x_2$-Richtung und der in der $x_3$-Richtung. Jede dieser Transformationen hat die Eigenschaft, zwei der drei räumlichen Achsen ungeändert zu lassen. Für die Lorentztransformation in der $x_1$-Richtung ergibt sich das Koeffizientenschema*:

| | $x_1$ | $x_2$ | $x_3$ | $x_4$ |
|---|---|---|---|---|
| $x'_1$ . . . | $\frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}}$ | 0 | 0 | $\frac{i\beta}{\sqrt{1-\beta^2}}$ |
| $x'_2$ . . . | 0 | 1 | 0 | 0 |
| $x'_3$ . . . | 0 | 0 | 1 | 0 |
| $x'_4$ . . . | $\frac{-i\beta}{\sqrt{1-\beta^2}}$ | 0 | 0 | $\frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}}$ |

$$x_4 = i x_0, \quad \beta = \frac{v}{c} \tag{15}$$

Führen wir einen imaginären Winkel $\Theta_1$ durch die Gleichungen

$$\cos\Theta_1 = \frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}}; \quad \sin\Theta_1 = \frac{i\beta}{\sqrt{1-\beta^2}}$$

ein, so erhalten wir:

| | $x_1$ | $x_2$ | $x_3$ | $x_4$ |
|---|---|---|---|---|
| $x'_1$ . . . | $\cos\Theta_1$ | 0 | 0 | $\sin\Theta_1$ |
| $x'_2$ . . . | 0 | 1 | 0 | 0 |
| $x'_3$ . . . | 0 | 0 | 1 | 0 |
| $x'_4$ . . . | $-\sin\Theta_1$ | 0 | 0 | $\cos\Theta_1$ |

(15a)

Die Gleichung (1) geht nun, wenn man die Transformation (15a) auf sie anwendet (verschwindende Potentiale $\Phi_i$ vorausgesetzt), in folgende Gleichung über:

$$\frac{h}{2\pi i}\left\{\eta'_1\frac{\partial\psi}{\partial x'_1} + \eta_2\frac{\partial\psi}{\partial x'_2} + \eta_3\frac{\partial\psi}{\partial x'_3} + \eta'_4\frac{\partial\psi}{\partial x'_4}\right\} - imc\psi = 0. \tag{16}$$

* Vgl. M. von Laue, Die Relativitätstheorie, Bd. I, 3. Aufl., S. 80, Braunschweig 1919.

Hier bedeuten
$$x_4' = i\,x_0'; \quad -\eta_4 = i\,\eta_0; \quad -\eta_4' = i\,\eta_0'$$
und *
$$\eta_j' = \sum_{k=1}^{4} a_{jk}\,\eta_k. \tag{17}$$

Die Matrizen $\eta_1'$ und $\eta_4'$ haben daher die Form:

$$\eta_1' = \begin{pmatrix} \sin\Theta_1 & 0 & 0 & -i\cos\Theta_1 \\ 0 & \sin\Theta_1 & -i\cos\Theta_1 & 0 \\ 0 & i\cos\Theta_1 & -\sin\Theta_1 & \\ i\cos\Theta_1 & 0 & 0 & -\sin\Theta_1 \end{pmatrix};$$

$$\eta_4' = \begin{pmatrix} \cos\Theta_1 & 0 & 0 & i\sin\Theta_1 \\ 0 & \cos\Theta_1 & i\sin\Theta_1 & 0 \\ 0 & -i\sin\Theta_1 & -\cos\Theta_1 & 0 \\ -i\sin\Theta_1 & 0 & 0 & -\cos\Theta_1 \end{pmatrix}.$$

Beachtet man nun wieder, daß die Koeffizienten der gestrichenen Matrizen Bilinearformen der Koeffizienten der Transformationsmatrizen $S$ und $S^{-1}$ sein müssen, so kommt man dazu, die $S$ und $S^{-1}$ durch den halben Winkel $\frac{\Theta_1}{2}$ darzustellen. Man findet dann leicht, daß die Matrizen die folgende Gestalt haben:

$$\left.\begin{aligned} S &= \begin{vmatrix} \cos\frac{\Theta_1}{2} & 0 & 0 & i\sin\frac{\Theta_1}{2} \\ 0 & \cos\frac{\Theta_1}{2} & i\sin\frac{\Theta_1}{2} & 0 \\ 0 & i\sin\frac{\Theta_1}{2} & \cos\frac{\Theta_1}{2} & 0 \\ i\sin\frac{\Theta_1}{2} & 0 & 0 & \cos\frac{\Theta_1}{2} \end{vmatrix}; \\ S^{-1} &= \begin{vmatrix} \cos\frac{\Theta_1}{2} & 0 & 0 & -i\sin\frac{\Theta_1}{2} \\ 0 & \cos\frac{\Theta_1}{2} & -i\sin\frac{\Theta_1}{2} & 0 \\ 0 & -i\sin\frac{\Theta_1}{2} & \cos\frac{\Theta_1}{2} & 0 \\ -i\sin\frac{\Theta_1}{2} & 0 & 0 & \cos\frac{\Theta_1}{2} \end{vmatrix} \end{aligned}\right\} \tag{18}$$

* Die $a_{jk}$ sind jetzt die Koeffizienten von (15a). Es gilt also:
$$\eta_2' = \eta_2; \quad \eta_3' = \eta_3.$$

Man verifiziert, daß die Gleichungen

$$\eta_1' = S^{-1}\eta_1 S; \quad \eta_4' = S^{-1}\eta_4 S$$

erfüllt sind, vor allem aber auch, daß die Transformation $S$ die $\eta_2$ und $\eta_3$ ungeändert läßt, daß also gilt:

$$S^{-1}\eta_2 S = \eta_2; \quad S^{-1}\eta_3 S = \eta_3.$$

Wäre der Winkel $\Theta_1$ reell, so wäre, wie man sofort sieht, $S^{-1}$ mit $S^\dagger$ identisch. Da aber der Winkel $\Theta_1$ rein imaginär ist, so ist $S$ eine Matrix mit reellen Koeffizienten. Der Übergang zum konjugiert-komplexen ändert daher nichts, und die Vertauschung von Zeilen mit den Kolonnen ergibt:

$$S^\dagger = \begin{pmatrix} \cos\frac{\Theta_1}{2} & 0 & 0 & i\sin\frac{\Theta_1}{2} \\ 0 & \cos\frac{\Theta_1}{2} & i\sin\frac{\Theta_1}{2} & 0 \\ 0 & i\sin\frac{\Theta_1}{2} & \cos\frac{\Theta_1}{2} & 0 \\ i\sin\frac{\Theta_1}{2} & 0 & 0 & \cos\frac{\Theta_1}{2} \end{pmatrix} = S$$

und diese Matrix ist von $S^{-1}$ durchaus verschieden. Wir finden also bestätigt, daß die den Lorentztransformationen entsprechenden Matrixtransformationen nicht mehr unitär sind. Der Ausdruck (14) ist daher keine Invariante gegenüber der speziellen Lorentztransformation (15). Bevor wir aber das Verhalten des Ausdrucks (14) näher untersuchen, wollen wir erst noch die beiden anderen speziellen Lorentztransformationen betrachten.

Unterwerfen wir die Gleichung (1) der Transformation

| | $x_1$ | $x_2$ | $x_3$ | $x_4$ |
|---|---|---|---|---|
| $x_1''$ . . . | 1 | 0 | 0 | 0 |
| $x_2''$ . . . | 0 | $\cos\Theta_2$ | 0 | $\sin\Theta_2$ |
| $x_3''$ . . . | 0 | 0 | 1 | 0 |
| $x_4''$ . . . | 0 | $-\sin\Theta_2$ | 0 | $\cos\Theta_2$ |

(19)

so geht sie über in ($\Phi_i = 0$ vorausgesetzt):

$$\frac{h}{2\pi i}\left\{\eta_1\frac{\partial\psi}{\partial x_1''} + \eta_2''\frac{\partial\psi}{\partial x_2''} + \eta_3\frac{\partial\psi}{\partial x_3''} + \eta_4''\frac{\partial\psi}{\partial x_4''}\right\} - imc\psi = 0.$$



Geändert werden nur die Matrizen $\eta_2$ und $\eta_4$; diese gehen über in:

$$\eta_2'' = \begin{pmatrix} \sin\Theta_2 & 0 & 0 & -\cos\Theta_2 \\ 0 & \sin\Theta_2 & \cos\Theta_2 & 0 \\ 0 & \cos\Theta_2 & -\sin\Theta_2 & 0 \\ -\cos\Theta_2 & 0 & 0 & -\sin\Theta_2 \end{pmatrix};$$

$$\eta_4'' = \begin{pmatrix} \cos\Theta_2 & 0 & 0 & \sin\Theta_2 \\ 0 & \cos\Theta_2 & -\sin\Theta_2 & 0 \\ 0 & -\sin\Theta_2 & -\cos\Theta_2 & 0 \\ \sin\Theta_2 & 0 & 0 & -\cos\Theta_2 \end{pmatrix}.$$

Man verifiziert sofort, daß die Matrizen

$$\left.\begin{aligned} T &= \begin{vmatrix} \cos\frac{\Theta_2}{2} & 0 & 0 & \sin\frac{\Theta_2}{2} \\ 0 & \cos\frac{\Theta_2}{2} & -\sin\frac{\Theta_2}{2} & 0 \\ 0 & \sin\frac{\Theta_2}{2} & \cos\frac{\Theta_2}{2} & 0 \\ -\sin\frac{\Theta_2}{2} & 0 & 0 & \cos\frac{\Theta_2}{2} \end{vmatrix}; \\ T^{-1} &= \begin{vmatrix} \cos\frac{\Theta_2}{0} & 0 & 0 & -\sin\frac{\Theta_2}{2} \\ 0 & \cos\frac{\Theta_2}{2} & \sin\frac{\Theta_2}{2} & 0 \\ 0 & -\sin\frac{\Theta_2}{2} & \cos\frac{\Theta_2}{2} & 0 \\ \sin\frac{\Theta_2}{2} & 0 & 0 & \cos\frac{\Theta_2}{2} \end{vmatrix} \end{aligned}\right\} \quad (20)$$

die Gleichungen

$$\eta_2'' = T^{-1}\eta_2 T; \quad \eta_4'' = T^{-1}\eta_4 T; \quad \eta_1 = T^{-1}\eta_1 T; \quad \eta_3 = T^{-1}\eta_3 T$$

erfüllen und daher die gesuchten Transformationsmatrizen sind.

Schließlich entsprechen der Lorentztransformation:

| | $x_1$ | $x_2$ | $x_3$ | $x_4$ |
|---|---|---|---|---|
| $x_1'''$ . . . | 1 | 0 | 0 | 0 |
| $x_2'''$ . . . | 0 | 1 | 0 | 0 |
| $x_3'''$ . . . | 0 | 0 | $\cos\Theta_3$ | $\sin\Theta_3$ |
| $x_4'''$ . . . | 0 | 0 | $-\sin\Theta_3$ | $\cos\Theta_3$ |

(21)

die Matrizen

$$\left.\begin{array}{l}
U = \begin{vmatrix} i\cos\frac{\Theta_3}{2} & 0 & -\sin\frac{\Theta_3}{2} & 0 \\ 0 & i\cos\frac{\Theta_3}{2} & 0 & \sin\frac{\Theta_3}{2} \\ -\sin\frac{\Theta_3}{2} & 0 & i\cos\frac{\Theta_3}{2} & 0 \\ 0 & \sin\frac{\Theta_3}{2} & 0 & i\cos\frac{\Theta_3}{2} \end{vmatrix}; \\
U^{-1} = \begin{vmatrix} -i\cos\frac{\Theta_3}{2} & 0 & -\sin\frac{\Theta_3}{2} & 0 \\ 0 & -i\cos\frac{\Theta_3}{2} & 0 & \sin\frac{\Theta_3}{2} \\ -\sin\frac{\Theta_3}{2} & 0 & -i\cos\frac{\Theta_3}{2} & 0 \\ 0 & \sin\frac{\Theta_3}{2} & 0 & -i\cos\frac{\Theta_3}{2} \end{vmatrix}.
\end{array}\right| \quad (22)$$

Diese genügen den Gleichungen

$$\eta_1 = U^{-1}\eta_1 U;\ \eta_2 = U^{-1}\eta_2 U;\ \eta_3''' = U^{-1}\eta_3 U;\ \eta_4''' = U^{-1}\eta_4 U,$$

wobei

$$\eta_3''' = \begin{pmatrix} \sin\Theta_3 & 0 & -i\cos\Theta_3 & 0 \\ 0 & \sin\Theta_3 & 0 & i\cos\Theta_3 \\ i\cos\Theta_3 & 0 & -\sin\Theta_3 & 0 \\ 0 & -i\cos\Theta_3 & 0 & -\sin\Theta_3 \end{pmatrix};$$

$$\eta_4''' = \begin{pmatrix} \cos\Theta_3 & 0 & i\sin\Theta_3 & 0 \\ 0 & \cos\Theta_3 & 0 & -i\sin\Theta_3 \\ -i\sin\Theta_3 & 0 & -\cos\Theta_3 & 0 \\ 0 & i\sin\Theta_3 & 0 & -\cos\Theta_3 \end{pmatrix}$$

bedeuten.

Die Matrizen $S$, $T$, $U$ sind alle drei nicht mehr unitär. Sie wären es, wenn die drei Größen $\Theta_1$, $\Theta_2$, $\Theta_3$ reelle Winkel wären. Bei allen Lorentztransformationen wird daher die Größe (14) geändert.

In der gleichen Weise, wie wir dies bei den räumlichen Drehungen zeigten, folgt, daß die Eigenfunktionen $\psi$ sich bei den Transformationen (15), (19) und (21) transformieren wie bzw. $S\psi$, $T\psi$, $U\psi$. Natürlich könnten wir auch die Transformationen (6), (15), (19) und (21) zu einer sechsparametrigen Transformation zusammensetzen; die Eigenfunktionen trans-

formieren sich dann wie

$$\psi' = RSTU\psi.$$

Die Ausführung der Produkte $RSTU$ und $(RSTU)^{-1} = U^{-1}T^{-1}S^{-1}R^{\dagger}$ ist recht kompliziert und mag daher hier unterbleiben.

Anmerkung bei der Korrektur: Nach einer freundlichen Bemerkung von Herrn Wigner kann man durch etwas andere Wahl der $\eta_i$ erreichen, daß auch die Matrizen $S$, $T$, $U$ die reduzierte Form annehmen, in die wir die Matrix $R$ bringen konnten. Dazu hat man, wie man leicht bemerkt, nur die von uns gewählte Größe $\eta_0$ durch

$$\alpha_0 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

zu ersetzen. Dies ist statthaft, da auch $\alpha_0$ nur die Eigenwerte 1 und $-1$ hat und außerdem den Gleichungen

$$\alpha_0 \eta_j + \eta_j \alpha_0 = 0, \qquad j = 1, 2, 3$$

genügt.

## III. Die Lagrangefunktion und der Stromvektor.

Wir ersetzen in der Gleichung (1) $x_0$ durch $\frac{x_4}{i}$ und $\Phi_0$ durch $-i\,\Phi_4$. Ferner bezeichnen wir, wie schon vorher, $-i\,\eta_0$ mit $\eta_4$. Wenn wir dann noch von rechts mit $i\,\eta_4$ multiplizieren, ergibt sich schließlich:

$$i\sum_{j=1}^{4} \eta_4 \eta_j \left(\frac{h}{2\pi i}\,\frac{\partial}{\partial x_j} + \frac{e}{c}\,\Phi_j\right)\psi + mc\,\eta_4\,\psi = 0. \tag{23}$$

Die Matrizen $\eta_4\eta_1$, $\eta_4\eta_2 \ldots$ und $\eta_4$ wollen wir der Bequemlichkeit halber explizit hinschreiben. Es ist:

$$\eta_4\eta_1 = -i\varepsilon_1 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & +i \\ 0 & 0 & +i & 0 \\ 0 & +i & 0 & 0 \\ +i & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}; \quad \eta_4\eta_2 = -i\varepsilon_2 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & +1 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & +1 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix};$$

$$\eta_4\eta_3 = -i\varepsilon_3 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & +i & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -i \\ +i & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -i & 0 & 0 \end{pmatrix}; \quad \eta_4^2 = 1; \quad -\eta_4 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

Wir führen eine Abkürzung ein: Unter $\underline{\psi^*, \varepsilon_j \psi}$ soll verstanden werden das „skalare“ Produkt aus $\psi^* = (\psi_1^*, \psi_2^*, \psi_3^*, \psi_4^*)$ und der Größe $(\varepsilon_j \psi)$; z. B.:

$$\underline{\psi^*, \varepsilon_2 \psi} = i\,(\psi_1^* \psi_4 - \psi_2^* \psi_3 + \psi_3^* \psi_2 - \psi_4^* \psi_1).$$

Eine entsprechende Bedeutung hat dann die Größe $\underline{\psi^*, \varepsilon_j \frac{\partial \psi}{\partial x_k}}$.

Wir bilden jetzt die Funktion

$$L_m = \frac{h}{2\pi}\left\{\underline{\psi^*, \frac{\partial \psi}{\partial x_4}} - \underline{\psi, \frac{\partial \psi^*}{\partial x_4}}\right\} + \frac{h}{2\pi i}\sum_{j=1}^{3}\left(\underline{\psi^*, \varepsilon_j \frac{\partial \psi}{\partial x_j}} - \underline{\psi, \varepsilon_j^* \frac{\partial \psi^*}{\partial x_j}}\right)$$
$$\frac{ie}{c}\,\Phi_4\, \underline{\psi^*;\ \psi} + \frac{e}{c}\sum_{\alpha=1}^{3} \Phi_\alpha\, \underline{\psi^*, \varepsilon_\alpha \psi} + mc\, \underline{\psi^*, \eta_4 \psi}. \tag{24}$$

Verlangen wir jetzt, daß das Integral

$$\iiiint L_m\, dx_1\, dx_2\, dx_3\, dx_4$$

ein Extremum werden soll, wobei die $\psi_i$ und die $\psi_i^*$ als unabhängig zu variierende Funktionen zu betrachten sind, so werden die Euler-Lagrangeschen Gleichungen identisch mit den Gleichungen (23) für die $\psi_i$ und mit den Gleichungen für die $\psi_i^*$, die man aus (23) erhält, wenn man $i$ durch $-i$ ersetzt†. Der Beweis wird am einfachsten durch Ausrechnen geführt.

Auch in der von Gordon†† und Klein††† entwickelten relativistischen Quantenmechanik existierte ein Lagrangepotential, dessen Variationsgleichungen die Materiewellengleichungen waren. Ein weiterer und sehr wichtiger Zug dieser Theorie war es, daß die Ableitungen des Lagrangepotentials nach den vier Komponenten des Viererpotentials den elektrischen Stromvektor darstellten. Sehen wir zu, ob dies auch in dem vorliegenden Falle so ist.

---

† Die Ersetzung von $i$ durch $-i$ ist überall durchzuführen, also auch in den Matrizen $\varepsilon_j$, aber nicht in $x_4$ und $\Phi_4$; diese Größen gelten als reell. Weil aber im vierten Glied der Summe von (23) das $i$ dadurch entstand, daß man von $x_0$ zu $x_4$ überging, ist dieses $i$ nicht durch $-i$ zu ersetzen. Am einfachsten ist es, man geht von Gleichung (1) aus, ersetzt alle $i$ durch $-i$ und geht dann erst von $x_0$ zu $x_4$ über; so ergibt sich, da $\eta_4^* = \eta_4$ ist:

$$0 = i\left(\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial x_4} - \frac{e}{c}\,\Phi_4\right)\psi^* + i\sum_{j=1}^{3}\eta_4\eta_j^*\left(-\frac{h}{2\pi i}\cdot\frac{\partial}{\partial x_j} + \frac{e}{c}\,\Phi_j\right)\psi^* - \eta_4 mc\,\psi^*.$$

†† W. Gordon, ZS. f. Phys. **40**, 117, 1926.

††† O. Klein, ebenda **41**, 432, 1927.

Die Ausführung der Differentiation an der Gleichung (24) ergibt †:

$$\left.\begin{aligned}
\frac{\partial L_m}{\partial \Phi_1} &= \frac{e}{c}\,\underline{\psi^*,\ \varepsilon_1\psi} = -\frac{e}{c}\,[\psi_1^*\psi_4 + \psi_2^*\psi_3 + \psi_3^*\psi_2 + \psi_4^*\psi_1]:\\
\frac{\partial L_m}{\partial \Phi_2} &= \frac{e}{c}\,\underline{\psi^*,\ \varepsilon_2\psi} = \frac{i\,e}{c}\,[\psi_1^*\psi_4 - \psi_2^*\psi_3 + \psi_3^*\psi_2 - \psi_4^*\psi_1];\\
\frac{\partial L_m}{\partial \Phi_3} &= \frac{e}{c}\,\underline{\psi^*,\ \varepsilon_3\psi} = -\frac{e}{c}\,[\psi_1^*\psi_3 - \psi_2^*\psi_4 + \psi_3^*\psi_1 - \psi_4^*\psi_2];\\
\frac{\partial L_m}{\partial \Phi_4} &= \frac{i\,e}{c}\,\underline{\psi^*,\ \psi} = \frac{i\,e}{c}\,[\psi_1^*\psi_1 + \psi_2^*\psi_2 + \psi_3^*\psi_3 + \psi_4^*\psi_4].
\end{aligned}\right\}\quad(25)$$

Unterwerfen wir jetzt die Wellengleichungen (23) der Transformation (15a), so erhalten wir an Stelle der Wellenfunktionen $\psi$ jetzt die Funktionen $S\psi$, wo $S$ die Matrix (18) bedeutet. Ausgeschrieben sieht die Transformation so aus:

$$\left.\begin{aligned}
\psi_1' &= \cos\frac{\Theta_1}{2}\,\psi_1 + i\sin\frac{\Theta_1}{2}\,\psi_4; & \psi_2' &= \cos\frac{\Theta_1}{2}\,\psi_2 + i\sin\frac{\Theta_1}{2}\,\psi_3;\\
\psi_3' &= i\sin\frac{\Theta_1}{2}\,\psi_1 + \cos\frac{\Theta_1}{2}\,\psi_3; & \psi_4' &= i\sin\frac{\Theta_1}{2}\,\psi_1 + \cos\frac{\Theta_1}{2}\,\psi.
\end{aligned}\right\}\quad(26)$$

Bilden wir jetzt den Ausdruck (25) mit den $\psi_i'$ genau so wie mit den $\psi_i$, so finden wir nach einigen Umrechnungen ††:

$$\left.\begin{aligned}
&\underline{\psi^{*\prime},\ \varepsilon_1\psi'} = \cos\Theta_1\cdot\underline{\psi^*,\ \varepsilon_1\psi} + \sin\Theta_1\cdot i\cdot\underline{\psi^*,\ \psi};\quad \underline{\psi^{*\prime},\ \varepsilon_2\psi'} = \underline{\psi^*,\ \varepsilon_2\psi};\\
&\underline{\psi^{*\prime},\ \varepsilon_3\psi'} = \underline{\psi^*,\ \varepsilon_3\psi};\ i\cdot\underline{\psi^{*\prime},\ \psi'} = -\sin\Theta_1\cdot\underline{\psi^*.\ \varepsilon_1\psi} + \cos\Theta_1\cdot i\cdot\underline{\psi^*,\ \psi},
\end{aligned}\right\}\quad(27)$$

d. h. die vier Größen (25) transformieren sich nach dem Lorentzschema (15a) und sind daher Vektorkomponenten.

Noch bleibt zu zeigen, daß der Vektor (25) divergenzfrei ist. Wir differenzieren jede Komponente von (25) nach der ihr entsprechenden Koordinate, addieren diese, nachdem wir sie mit $\frac{h}{2\pi i}$ multipliziert haben und fügen schließlich $\frac{e}{c}\sum\Phi_j\,\underline{\psi^*,\ \varepsilon_j\psi} + \frac{i\,e}{c}\,\Phi_4\,\underline{\psi^*,\ \psi} - i\,m\,c\,\underline{\psi^*,\ \eta_4\psi}$ hinzu und subtrahieren dieselben Ausdrücke. So erhalten wir:

$$\begin{aligned}
&i\,\frac{h}{2\pi i}\left(\underline{\psi^*,\ \frac{\partial\psi}{\partial x_4}} + \underline{\frac{\partial\psi^*}{\partial x_4},\ \psi}\right) + \frac{h}{2\pi i}\sum_{j=1}^{3}\underline{\psi^*,\ \varepsilon_j\frac{\partial\psi}{\partial x_j}}\\
&+\frac{h}{2\pi i}\sum_{j=1}^{3}\underline{\frac{\partial\psi^*}{\partial x_j},\ \varepsilon_j\psi} + \frac{i\,e}{c}\,\Phi_4\,\underline{\psi^*,\ \psi} - \frac{i\,e}{c}\,\Phi_4\,\underline{\psi^*,\ \psi}\\
&+\frac{e}{c}\sum_{j=1}^{3}\Phi_j\,\underline{\psi^*,\ \varepsilon_j\psi} - m\,c\,\underline{\psi^*,\ \eta_4\psi} - \frac{e}{c}\sum_{j=1}^{3}\Phi_j\,\underline{\psi^*,\ \varepsilon_j\psi} + m\,c\,\underline{\psi^*,\ \eta_4\psi}.
\end{aligned}$$

---

† Die ganz rechts stehenden Ausdrücke sind natürlich nur Instantanwerte der Stromkomponenten. Vgl. Fußnote † auf S. 866 und „Anm. b. d. Korrektur“ auf S. 867.

†† Man achte auf die Realitätsverhältnisse: $i\sin\Theta_1/2$ ist reell.

Fassen wir jetzt die Differentialquotienten $\frac{\partial \psi}{\partial x_j}$, also die, die mit $\psi^*$ multipliziert sind, mit den positiven Potentialgliedern und der Größe $m c \underline{\psi^*, \eta_4 \psi}$ zusammen, so erhalten wir, wenn wir $\varepsilon_4 = i$ setzen:

$$\underline{\psi^*, \sum_{j=1}^{4} \varepsilon_j \left(\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x_j} + \frac{e}{c} \Phi_j\right) \psi + m c \eta_4 \psi.}$$

Diese Größe aber verschwindet, weil der rechte Faktor mit (23) übereinstimmt. Was noch übrigbleibt, formen wir ein wenig um, indem wir beachten, daß für $j = 1, 2, 3$ die Gleichungen †

$$\underline{\frac{\partial \psi^*}{\partial x_j}, \varepsilon_j \psi} = \underline{\psi, \varepsilon_j^*, \frac{\partial \psi^*}{\partial x_j}}; \quad \underline{\psi^*, \varepsilon_j \psi} = \underline{\psi, \varepsilon_j^* \psi^*} \tag{28}$$

gelten. So erhalten wir unschwer:

$$\underline{\psi, i \left(\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x_4} - \frac{e}{c} \Phi_4\right) \psi^* + \sum_{k=1}^{3} \varepsilon_k^* \left(\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x_k} - \frac{e}{c} \Phi_k\right) \psi^* - m c \eta_4 \psi^*.}$$

Dieser Ausdruck verschwindet ebenfalls, weil der rechte Faktor gerade mit den Differentialgleichungen für die konjugiert-komplexen Wellenfunktionen übereinstimmt (Fußnote † auf S. 864). Damit ist die Divergenzfreiheit von (25) erwiesen ††.

Die Invarianz der Größe $L_m$ läßt sich jetzt sehr leicht zeigen. Denn da der Operator $\frac{\partial}{\partial x_j}$ sich wie ein Vektor transformiert, so steht im wesentlichen in der geschweiften Klammer von (24) das skalare Produkt aus diesem und dem Vektor (25). Der zweite Ausdruck ist das skalare Produkt aus dem Viererpotential und dem Stromvektor, während die Invarianz von $\underline{\psi^*, \eta_4 \psi}$ leicht mit Hilfe der Transformationen (18), (20) und (22) nachgerechnet werden kann. Natürlich ist diese Größe auch eine Drehinvariante, was daran liegt, daß eigentlich gegenüber Drehungen zwei Invarianten existieren, nämlich $|\psi_1|^2 + |\psi_2|^2$ und $|\psi_3|^2 + |\psi_4|^2$; denn man erkennt leicht aus den Gleichungen (12), daß die $\psi_1$ und $\psi_2$ unter sich und die $\psi_3$ und $\psi_4$ unter sich bei einer räumlichen Drehung transformiert werden. Während also die Summe dieser beiden Dreh-

† Diese Gleichungen gelten für beliebige hermitische Matrizen. Sind die $\varepsilon_j$ nicht mehr hermitisch, so gelten Gleichungen, in denen an die Stelle von $\varepsilon_j^*$ die „Transponierte“ $\tilde{\varepsilon}_j$ zu setzen ist. Für $\psi^*$ tritt dann die Funktion $\Phi$, die Lösung der zu (23) transponierten Gleichung. Auch die Funktion $L_m$ läßt sich in dieser Weise verallgemeinern. Vgl. Dirac, l. c. 118.

†† Einen anderen Beweis findet man bei Dirac, l. c.

invarianten nur eine Drehinvariante ist, ist die Differenz der beiden auch lorentzinvariant.

Anmerkung bei der Korrektur. Da die Gleichungen (28) unabhängig von der speziellen Wahl der $\varepsilon_j$ sind, haben wir die Divergenzfreiheit des Stromes und den Vektorcharakter der Größen

$$\underbrace{\psi^*;\ \varepsilon_j\,\psi}_{} \qquad (j = 1, 2, 3) \qquad \text{und} \qquad \underbrace{\psi^*;\ \psi}_{}$$

für jeden beliebigen Zeitpunkt bewiesen. Damit folgt auch die Invarianz von $L_m$ für alle Zeiten. Nur dieses Ergebnis läßt auf die Lorentzinvarianz der Diracschen Gleichungen schließen. Andererseits läßt sich der Beweis der Lorentzinvarianz der Diracschen Gleichungen nur durch die Annahme führen, daß $p_0$ und die Matrizen $R, S, T, U$ miteinander vertauschbar, d. h. zeitlich konstant sind. Erst aus dieser Tatsache folgt dann, daß die von uns erhaltenen Matrizen $R, S, T, U$ für alle Zeiten die Dreh- und Lorentztransformationen besorgen.

Die Tatsache, daß die Ableitungen des Lagrangepotentials $L_m$ nach den Komponenten des Viererpotentials die Stromkomponenten geben, gestattet es, eine Lagrangefunktion $L$ anzugeben, bei der durch Variation der $\psi_i$, der $\psi_i^*$ und der $\Phi_i$ nicht allein die Gleichungen von Dirac, sondern auch die Maxwellschen Gleichungen erhalten werden können. Man überlegt leicht, daß diese Funktion $L$ die Form

$$L = L_m + \frac{1}{8\pi c}(\mathfrak{H}^2 - \mathfrak{E}^2) \tag{29}$$

hat.

In derselben Weise, wie Schrödinger dies tat, gelangt man zum Energieimpulstensor der Materiewellen. Daß dieser zusammen mit dem Tensor des elektromagnetischen Feldes eine vollständige Feldtheorie ergibt, wird man kaum bejahen, aber auch nicht verneinen können. Sicher wird man in ähnlicher Weise wie Klein und Jordan* die $\psi_i$-Funktionen als $q$-Zahlfunktionen aufzufassen haben. Ob allein dies genügen wird, um allen Schwierigkeiten des Mehrkörperproblems zu entgehen (Rückwirkung des Eigenfeldes), läßt sich natürlich nicht ohne weiteres entscheiden. Der Verfasser hofft, demnächst auf diese Fragen zurückzukommen.

* P. Jordan und O. Klein, ZS. f. Phys. 45, 751, 1927.

# Einige Bemerkungen zur Diracschen Theorie des relativistischen Drehelektrons.

Von **J. v. Neumann** in Berlin.

(Eingegangen am 15. März 1928.)

Einige Eigenschaften des Diracschen Drehelektrons werden näher analysiert, und zwar die Natur der monochromatischen de Broglie-Wellen, die Transformationseigenschaften der vier $\psi$-Komponenten, sowie der Energie-Strom-Vektor (dessen Zeitkomponente die Wahrscheinlichkeit ist *).

## Einleitung.

I. Herr P. A. M. Dirac hat in einer kürzlich erschienenen Arbeit ** eine neue Behandlungsweise des quantenmechanischen Einkörperproblems vorgeschlagen, bei der gewisse Mängel der bisherigen relativistischen Einkörper-Gleichung*** auf einfache und befriedigende Weise behoben wurden. Sein Ansatz ermöglichte aber nicht nur die Behebung der genannten (relativistischen) Mängel, er ergab vielmehr auch — wie er l. c. zeigte — ganz von selbst die bekannten Spin-Eigenschaften des Elektrons: nämlich sein mechanisches Drehmoment $\frac{h}{4\pi}$, sowie seine magnetischen Momente $\frac{he}{8\pi mc}$, $\frac{he}{4\pi mc}$ im „inneren“ bzw. „äußeren“ Felde****.

Dieser überwältigende Erfolg der Diracschen Theorie läßt wohl kaum Zweifel in der Beziehung, daß mit ihr wesentliche Merkmale des

* Zusatz bei der Korrektur. In einer inzwischen erschienenen Arbeit (Proc. Roy. Soc. **118**, 351, 1928) hat Herr Dirac den erwähnten divergenzfreien Stromvektor gleichfalls aufgestellt. Da unsere Methode von der seinen verschieden ist, und gleichzeitig eine nähere Analyse der relativistischen Transformations-Eigenschaften der $\psi$ gibt, sind die nachfolgenden diesbezüglichen Ausführungen vielleicht doch nicht ohne Interesse.

** Proc. Roy. Soc. **117**, 610, 1928.

*** Nämlich die von Fock, Gordon, Klein, Kudar und Schrödinger aufgestellte Wellengleichung

$$\left\{\sum_{k=1}^{4}\left(\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial x_k}-\frac{e}{c}\Phi_k\right)^2+m^2c^2\right\}\psi=0,$$

wobei $x_1, x_2, x_3$ die drei räumlichen Koordinaten sind und $x_4 = ict$ ist, $\Phi_1, \Phi_2, \Phi_3, \Phi_4$ aber das elektromagnetische Viererpotential ($\Phi_1, \Phi_2, \Phi_3$ reell, $\Phi_4$ rein imaginär). Mit dieser behandelte Gordon den Comptoneffekt, ZS. f. Phys. **40**, 117, 1926; dort wird sie auch näher diskutiert

**** Vgl. Dirac, l. c., bzw. S. 619, 620, 624.



relativistischen Verhaltens von „Massenpunkten“ erfaßt sind* (wenn auch noch gewisse, von Dirac mit voller Schärfe hervorgehobene und gleich zu nennende Schwierigkeiten zunächst fortbestehen), und es ist daher wohl angezeigt, sich mit den Konsequenzen derselben im Detail auseinanderzusetzen. Denn die heutige „Transformationstheorie“ der Quantenmechanik ist ihrem Wesen nach (im besonderen im ihr zugrunde liegenden Wahrscheinlichkeitsbegriff) eine unrelativistische, auf der Idee der objektiven Gleichzeitigkeit beruhende**: es ist daher notwendig festzustellen, wie sie sich unter dem Einfluß eines durch und durch relativistischen Modells vom „Massenpunkt“ verwandelt.

Außerdem ist in die Diracsche Theorie ein unangenehmes Erbstück aus der früheren (vgl. Anm.***, S. 868) relativistischen Gleichung mitgekommen: nämlich die Unbestimmtheit des Vorzeichens der Ladung des Elektrons, bzw. der Richtung des Zeitablaufs (diese verursacht es, daß Diracs Wellenfunktion nicht von zwei Wellenfunktionen im Schrödingerschen Sinne — wie es das Auftreten des Spins erfordern würde — gebildet wird, sondern von vier)***. Auch die Rolle dieser Komplikation soll uns beschäftigen, wenn wir auch keineswegs in der Lage sind, sie erschöpfend zu behandeln.

Zum Schlusse will ich noch darauf hinweisen, daß ich beim Entstehen dieser Arbeit wesentliche Anregungen in Gesprächen mit Herrn P. Jordan und E. Wigner in Göttingen empfangen habe, denen ich hier wärmstens danken möchte.

## Allgemeines.

### Monochromatisch-ebene Wellen in der Diracschen Theorie.

II. Diracs Theorie beruht bekanntlich auf dem folgenden Prinzip: Die alte relativistische Gleichung (ohne Kraftfelder!)

$$\left(p^2 + q^2 + r^2 - \frac{W^2}{c^2} + m^2 c^2\right)\psi = 0$$

* So z. B., daß der Spin jedem materiellen Gebilde, auch dem Proton, aus relativistischen Gründen zukommen muß.

** Man sieht dies schon daran, daß der Wahrscheinlichkeit (der Koordinatenstatistik) $|\psi|^2$ der Transformationstheorie in der Wellentheorie Schrödingers die elektrische Ladungsdichte entspricht — und diese ist keine relativistische Invariante, sondern die Zeitkomponente eines Vektors.

*** Vgl. Dirac, l. c. S. 610.



$\Big(p, q, r, W$ sind die Impuls- und Energieoperatoren $\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial x}, \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial y}, \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial z}, \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial t}\Big)$ ist unbefriedigend, weil sie von zweitem Grade in der Zeit ist, sie kann aber durch die folgende ersetzt werden:

$$\left(\gamma_1 p + \gamma_2 q + \gamma_3 r + \gamma_4 \frac{W}{c i} + m c i\right)\psi = 0,$$

wenn die $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3, \gamma_4$ solche Operatoren sind, die nicht auf $x, y, z, t$ operieren, und den Gleichungen

$$\gamma_k^2 = 1, \quad (k = 1, 2, 3, 4),$$
$$\gamma_k \gamma_l + \gamma_l \gamma_k = 0, \quad (k \neq l, \quad k, l = 1, 2, 3, 4),$$

genügen. Daher muß es weitere Variablen $\zeta$ geben, auf die die $\gamma_k$ operieren. Wenn $\zeta$ nur endlich vieler Werte fähig ist, so sind die $\gamma_k$ Matrizen mit entsprechend viel Zeilen und Kolonnen — die kleinste Zahl, für die die obigen Bedingungen der $\gamma_k$ erfüllbar sind, ist aber vier. Somit ist $\zeta$ vierwertig, und die $\gamma_k$ vierdimensionale Matrizen.

Dirac zeigte, daß es solche Systeme $\gamma_k$ gibt, und zwar im wesentlichen nur eines: wenn $\gamma_k$ ein solches System ist, so entstehen alle anderen derartigen Systeme $\gamma'_k$ durch

$$\gamma'_k = A^{-1}\gamma_k A, \quad (k = 1, 2, 3, 4),$$

wo $A$ eine beliebige (vierdimensionale) Matrix ist*.

Wenn ein Feld da ist, so sei $\Phi_1, \Phi_2, \Phi_3\, \Phi_4 = i V$ das Viererpotential**, dann gewinnt Dirac seine Gleichung aus der feldfreien durch Ersetzen von $p, q, r, W$ mit

$$p - \frac{e}{c}\Phi_1, \ q - \frac{e}{c}\Phi_2, \ r - \frac{e}{c}\Phi_3, \ W - e V,$$

also auf die übliche Art:

$$\left[\gamma_1\left(p - \frac{e}{c}\Phi_1\right) + \gamma_2\left(q - \frac{e}{c}\Phi_2\right) + \gamma_3\left(r - \frac{e}{c}\Phi_3\right) + \gamma_4 \frac{W - eV}{c i} + m c i\right]\Phi = 0^{***}.$$

Von dieser Gleichung wollen wir zunächst die monochromatischebenen Wellenlösungen angeben, d. h. die kräftefrei mit gegebenem

* Vgl. Dirac, l. c. § 3.

** $\Phi_1, \Phi_2, \Phi_3, V$ reell, für $\Phi_1 = \Phi_2 = \Phi_3 = 0$ ist $V$ das gewöhnliche elektrostatische Potential.

*** Wenn man $m c i \psi$ auf die linke Seite schafft und quadriert, so kommt man nicht, wie im feldfreien Falle, zur früheren relativistischen Gleichung, es treten vielmehr die Spinglieder auf (l. c. S. 619), die dem „äußeren“ magnetischen Felde entsprechen.

Impuls beweglichen Elektronen beschreiben. Dabei wird einiges Licht auf die eingangs erwähnte Schwierigkeit des Ladungsvorzeichens fallen, sowie die dem Spin entsprechende Polarisation der de Brogliewellen (nach C. G. Darwin) in Evidenz gesetzt werden.

III. Die Wellenfunktion $\psi$ hängt von den Variablen $x$, $y$, $z$, $t$ und $\zeta$ ab:

$$\psi = \psi\,(x\,y\,z\,t;\;\zeta),$$

wo $\zeta$ nur der vier Werte 1, 2, 3, 4 fähig ist; wir werden daher die Abhängigkeit von ihm durch einen Index andeuten:

$$\psi\,(x\,y\,z\,t;\;\zeta) = \psi_\zeta\,(x\,y\,z\,t),$$

derart, daß $\psi$ vier gewöhnliche (Raum-Zeitliche) Wellenfunktionen $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \psi_4$ entsprechen. Wir können daher $\psi$ auch als einen von $x, y, z, t$ allein abhängigen Vektor im vierdimensionalen komplexen Raume* auffassen, seine Komponenten sind die $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \psi_4$.

Im Falle einer monochromatisch-ebenen Welle mit den Impulsen $p_0, q_0, r_0, W_0$ ist also

$$\psi = \mathfrak{v}\,.\,e^{\frac{2\pi i}{h}(p_0\,x + q_0\,y + r_0\,z + W_0\,t)},$$

wo $\mathfrak{v}$ ein (konstanter, komplex-vierdimensionaler) Vektor ist. Wann befriedigt er die kräftefreie Diracsche Gleichung? Es muß offenbar

$$\left(p_0\,\gamma_1 + q_0\,\gamma_2 + r_0\,\gamma_3 + \frac{W_0}{c\,i}\,\gamma_4 + m\,c\,i\,1\right)\mathfrak{v} = 0$$

sein, hier handelt es sich aber um ein rein vierdimensional-geometrisches Problem: $p_0, q_0, r_0, \frac{W_0}{c\,i}, m\,c\,i$ sind gewöhnliche Zahlen, $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3, \gamma_4, 1$ Matrizen**.

Wir führen die Matrizen

$$p_0\,\gamma_1 + q_0\,\gamma_2 + r_0\,\gamma_3 + \frac{W_0}{c\,i}\,\gamma_4 + m\,c\,i\,1 = A$$

$$p_0\,\gamma_1 + q_0\,\gamma_2 + r_0\,\gamma_3 - \frac{W_0}{c\,i}\,\gamma_4 + m\,c\,i\,1 = B$$

---

* Man hüte sich, diesen mit dem reellen, zufällig auch vierdimensionalen $x\,y\,z\,t$-Raume, der „Welt", zu verwechseln!

** Wie $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3, \gamma_4$ gewählt werden (unter Wahrung der Bedingungen aus II), ist zunächst gleichgültig, 1 ist die Einheitsmatrix. Wenn wir von Matrizen und Vektoren schlechthin sprechen, so sind stets komplex-vierdimensionale gemeint; wenn $X = \{x_{kl}\}$ eine Matrix und $\mathfrak{v} = v_1, v_2, v_3, v_4$ ein Vektor ist, so ist $X\,\mathfrak{v} = \mathfrak{w} = w_1, w_2, w_3, w_4$ der Vektor mit den Komponenten $w_k = \sum_{l=1}^{4} x_{kl}\,v_l$.

ein, es gilt die $\mathfrak{v}$ mit $A\mathfrak{v} = 0$ zu bestimmen. Hieraus folgt*

$$p_0\gamma_1 + q_0\gamma_2 + r_0\gamma_3 - \frac{W_0}{ci} - mci\,1 = A^\dagger$$

$$p_0\gamma_1 + q_0\gamma_2 + r_0\gamma_3 + \frac{W_0}{ci} - mci\,1 = B^\dagger$$

und somit

$$A B^\dagger = B^\dagger A = A^\dagger B = B A^\dagger = \left(p_0^2 + q_0^2 + r_0^2 - \frac{W_0^2}{c^2} + m^2 c^2\right) 1.$$

Aus $A\mathfrak{v} = 0$ folgt nun $B^\dagger A\mathfrak{v} = 0$, also $\mathfrak{v} = 0$, wenn

$$p_0^2 + q_0^2 + r_0^2 - \frac{W_0^2}{c^2} + m^2c^2 \neq 0$$

ist — d. h. es gibt dann keine Lösung (außer $\psi \equiv 0$). Wir nehmen daher

$$p_0^2 + q_0^2 + r_0^2 - \frac{W_0^2}{c^2} + m^2c^2 = 0$$

an — d. h. die relativistische Relation zwischen Impuls, Energie und Masse, wie viele linear unabhängige Lösungen $\mathfrak{v}$ (d. h. $\psi$) gibt es dann?

IV. Wir müssen den Rang $\mu$ der Matrix $A$ bestimmen, dann ist die Zahl der linear unabhängigen Lösungen $4 - \mu$.

Sei der Rang von $B^\dagger$ $\nu$. Wegen $A B^\dagger = 0$ ist dann jedenfalls $\mu + \nu \leqq 4$**, wegen $A - B^\dagger = 2mci\,1$ ist $\mu + \nu \geqq 4$***, also $\mu + \nu = 4$. Wenn wir $m$ als Variable ansehen, so hat $A$ fast immer (d. h. mit höchstens endlich vielen Ausnahmen) denselben Rang; aber wenn wir $m$ durch $-m$ ersetzen, so geht $A$ in $B^\dagger$ über, also ist fast immer $\mu = \nu$, d. h. $\mu = \nu = 2$. Für spezielle $m$ können sich $\mu, \nu$ nur verringern****, aber wegen $\mu + \nu = 4$ ist dies ausgeschlossen. Daher haben $A, B^\dagger$, und somit auch $A^\dagger, B$, stets den Rang 2.

---

* Wenn $X = \{x_{kl}\}$ ist, so bezeichnen wir mit $X^\dagger$ die konjugiert-transponierte Matrix $X^\dagger = \{\bar{x}_{lk}\}$. Offenbar gilt:

$$(X + Y)^\dagger = X^\dagger + Y^\dagger,\ (XY)^\dagger = Y^\dagger X^\dagger,\ (cX)^\dagger = \bar{c} X^\dagger$$

($c$ eine Zahl). Wenn $X = X^\dagger$ ist, so ist $X$ hermiteisch, wenn $X^{-1} = X^\dagger$ ist, so ist es unitär. Von $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3, \gamma_4$ nehmen wir an, daß sie hermiteisch sind (sie sind es bei Dirac). Das Symbol † entspricht der „Adjungierten" bei Differential-Operatoren.

** Da $A\mathfrak{v} = 0$ $4 - \mu$ linear unabhängige Lösungen hat, gibt es unter allen $A\mathfrak{v}$ überhaupt genau $\mu$ linear unabhängige; da für alle diese $B^\dagger(A\mathfrak{v}) = 0$ ist, ist $\mu \leqq 4 - \nu$, $\mu + \nu \leqq 4$.

*** Unter allen $A\mathfrak{v}$ bzw. $B^\dagger\mathfrak{v}$ gibt es $\mu$ bzw. $\nu$ linear unabhängige, unter den $\frac{1}{2mci}(A\mathfrak{v} - B^\dagger\mathfrak{v}) = \mathfrak{v}$ also höchstens $\mu + \nu$; dies sind aber alle $\mathfrak{v}$ überhaupt; daher ist $\mu + \nu \geqq 4$.

**** „Zufällige" lineare Abhängigkeiten können auftreten!

Es gibt also zwei lineare unabhängige Lösungen von $A\mathfrak{v} = 0$. Wegen $A B^\dagger = 0$ ist z. B. jede Kolonne von $B^\dagger$ Lösung, und da $B^\dagger$ den Rang 2 hat, gibt es darunter genau zwei linear unabhängige, wir haben also damit alle wesentlichen Lösungen.

Man sieht: die Diracsche Gleichung hat, je nachdem die relativistische Impuls-Energie-Massenrelation erfüllt ist oder nicht, zwei linear unabhängige Lösungen oder keine. Die möglichen (monochromatisch-ebenen) $\psi$-Wellen sind somit polarisiert, auf eine Weise, die das Auftreten des Spins gerade ermöglicht. Es erhebt sich aber sofort die Frage: Alle Vektoren $\mathfrak{v}$ bilden eine vierdimensionale Gesamtheit, was ist aus den zwei übrigen Dimensionen geworden?

V. Zu gegebenen $p_0, q_0, r_0, m$ gibt es immer zwei $W_0$, die die Bedingung

$$p_0^2 + q_0^2 + r_0^2 - \frac{W_0^2}{c^2} + m^2 c^2 = 0$$

erfüllen: ein $W_0 > 0$ und $-W_0 < 0$. Das erstere ist $\geqq mc^2$, und kommt eigentlich (wie der Grenzübergang $c \to \infty$ zur unrelativistischen Mechanik zeigt) allein in Frage — daß auch das zweite in Erscheinung tritt, ist eben die unangenehme Zweideutigkeit der gegenwärtigen relativistischen Beschreibung, die hier als Unbestimmtheit des Vorzeichens der Energie, d. h. der Richtung des Zeitablaufs, zutage tritt. Wenn wir $W_0$ durch $-W_0$ ersetzen, geht $A$ in $B$ über, d. h. der zweidimensionale Unterraum (die „Ebene") $A\mathfrak{v} = 0$ im vierdimensionalen Raume in den ebensolchen Unterraum $B\mathfrak{v} = 0$.

Aus $AB^\dagger = 0$ folgt aber, daß diese zwei Ebenen aufeinander senkrecht stehen, d. h. jeder Vektor der einen auf jedem der anderen senkrecht ist*, somit machen sie zusammen den Gesamtraum aus; d.h. jeder Vektor $\mathfrak{v}$ zerfällt eindeutig nach

$$\mathfrak{v} = \mathfrak{v}' + \mathfrak{v}'', \quad A\mathfrak{v}' = 0, \; B\mathfrak{v}'' = 0;$$

---

* Zwei Vektoren $\mathfrak{v} = v_1, v_2, v_3, v_4$ und $\mathfrak{w} = w_1, w_2, w_3, w_4$ sind senkrecht, wenn ihr „inneres Produkt" verschwindet:

$$(\mathfrak{v}, \mathfrak{w}) = \sum_{k=1}^{4} v_k \overline{w}_k = 0.$$

Es gilt offenbar für alle Matrizen $X$ und alle Vektoren $\mathfrak{v}, \mathfrak{w}$

$$(X\mathfrak{v}, \mathfrak{w}) = (\mathfrak{v}, X^\dagger \mathfrak{w}), \quad (\mathfrak{v}, X\mathfrak{w}) = (X^\dagger \mathfrak{v}, \mathfrak{w}).$$

Die Lösungen von $A\mathfrak{v} = 0$ sind die Spalten von $B^\dagger$ (und deren Linearkombinationen), und die Bedingung $B\mathfrak{w} = 0$ besagt, wie man sich leicht überlegt, daß $\mathfrak{w}$ auf allen Spalten von $B^\dagger$ senkrecht ist — damit ist aber die Behauptung des Textes bewiesen.

$\mathfrak{v}'$ ist der vektorielle Anteil der de Brogliewelle mit dem raumzeitlichen Teile $e^{\frac{2\pi i}{h}(p_0 x + q_0 y + r_0 z + W_0 t)}$, $\mathfrak{v}''$ ebenso mit $e^{\frac{2\pi i}{h}(p_0 x + q_0 y + r_0 z - W_0 t)}$. Die Ebene $A\mathfrak{v} = 0$ entspricht somit positiver Energie und normalen Verhältnissen, die Ebene $B\mathfrak{v} = 0$ negativer Energie und umgekehrtem Zeitablauf.

## Lorentz-Invarianz. Transformations-Eigenschaften.

VI. Wenn wir $x, y, z, t$ durch $x_1, x_2, x_3, \frac{1}{ci} x_4$ ersetzen, so können wir die allgemeine Lorentztransformation so schreiben:

$$x'_k = \sum_{l=1}^{4} o_{kl} x_l, \quad (k = 1, 2, 3, 4),$$

wo die Matrix $\{o_{kl}\}$ orthogonal ist* und die richtigen Realitätsverhältnisse hat: wenn von $k$ und $l$ keines oder beide $= 4$ sind, so ist $o_{kl}$ reell, wenn genau eins $= 4$ ist, so ist $o_{kl}$ rein imaginär. Daher transformieren sich $x\,y\,z\,t$ in reelle $x'\,y'\,z'\,t'$.

Wenn wir nun $\psi'$ durch

$$\psi'(x'\,y'\,z'\,t') = \psi(x\,y\,z\,t)$$

definieren**, und wenn $\psi$ der Diracschen Gleichung

$$\left[\gamma_1\left(p - \frac{e}{c}\Phi_1\right) + \gamma_2\left(q - \frac{e}{c}\Phi_2\right) + \gamma_3\left(r - \frac{e}{c}\Phi_3\right) + \gamma_4 \frac{W - eV}{ci} + mci\right]\psi = 0$$

---

* Komplex orthogonal, d. h.

$$\sum_{l=1}^{4} o_{kl}\, o_{jl} = \sum_{l=1}^{4} o_{lk}\, o_{lj} = \begin{cases} 1, & k = j \\ 0, & k \neq j, \end{cases}$$

und nicht unitär, d. h.

$$\sum_{l=1}^{4} o_{kl}\, \overline{o_{jl}} = \sum_{l=1}^{4} o_{lk}\, \overline{o_{lj}} = \begin{cases} 1, & k = j \\ 0, & k \neq j. \end{cases}$$

Die Unitarität $\left(\text{und das „innere Produkt“} \sum_{k=1}^{4} v_k \overline{w_k}\right)$ spielt im komplex-vierdimensionalen-Raum der $\psi$ eine Rolle (vgl. S. 873, Anm. *), nicht aber in der $x\,y\,z\,t$-Welt.

** $\psi, \psi'$ als Vektoren gedacht; für die (auch von $\zeta$ abhängige) Wellenfunktionen ist

$$\psi'(x'\,y'\,z'\,t'; \zeta) = \psi(x\,y\,z\,t; \zeta),$$

d. h. wir transformieren nur die Raum-zeitliche Welt, aber nicht den Spin.

genügt $\left(p, q, r, W\right.$, wie in II., die Operatoren $\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial x}, \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial y}, \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial t}, \left.\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial t}\right)$, so genügt $\psi'$, wie man sich leicht überlegt, der Gleichung

$$\left[\gamma_1'\left(p - \frac{e}{c}\Phi_1'\right) + \gamma_2'\left(q - \frac{e}{c}\Phi_2'\right) + \gamma_3'\left(r - \frac{e}{c}\Phi_3'\right) + \gamma_4'\frac{W - eV}{ci} + mci\right]\psi' = 0.$$

Hier sind $\Phi_1'$, $\Phi_2'$, $\Phi_3'$, $V'$ die relativistisch transformierten Potentiale $\Phi_1$, $\Phi_2$, $\Phi_3$, $V$, und $\gamma_1'$, $\gamma_2'$, $\gamma_3'$, $\gamma_4'$ die folgenden Matrizen:

$$\gamma_k' = \sum_{l=1}^{4} o_{lk}\gamma_l, \qquad (k = 1, 2, 3, 4).$$

Wegen der Orthogonalität von $\{o_{kl}\}$ ist wieder

$$\gamma_k'^2 = 1, \qquad (k = 1, 2, 3, 4),$$
$$\gamma_k'\gamma_l' + \gamma_l'\gamma_k' = 0, \qquad (k \neq l,\ k, l = 1, 2, 3, 4),$$

und somit existiert eine Matrix $A$ mit

$$\gamma_k' = A^{-1}\gamma_k A.$$

Hieraus folgt aber (wenn wir die Gleichung links mit $A$ multiplizieren):

$$\left[\gamma_1\left(p - \frac{e}{c}\Phi_1'\right) + \gamma_2\left(q - \frac{e}{c}\Phi_2'\right) + \gamma_3\left(r - \frac{e}{c}\Phi_3\right) + \gamma_4\frac{W - eV'}{ci} + mci\right]A\psi' = 0.$$

Dieses Resultat ist offenbar so zu interpretieren, daß bei derjenigen Änderung des Bezugssystems, die der Lorentztransformation $\{o_{kl}\}$ entspricht, $\psi$ in $A\psi'$ übergeht*. Der Übergang $\psi \rightarrow \psi'$ entspricht der Transformation der $xyzt$-Welt, $\psi' \rightarrow A\psi'$ hingegen der Transformation des Spins, der Größe $\zeta$.

VII. Die zu $\{o_{kl}\}$ gehörige Lorentztransformation heiße $O$, dann würde jedem $O$ ein $A$ zugeordnet, und zwar eines, das bis auf einen konstanten Faktor eindeutig festgelegt ist**. Wenn wir verlangen, daß

---

* Dies ist der Diracsche Beweis der Lorentzinvarianz seiner Gleichung (l. c., § 3), den wir der Verständlichkeit des folgenden halber wiederholen mußten.

** Wenn für alle $k$ $A^{-1}\gamma_k A = A'^{-1}\gamma_k A' = \gamma_k'$ ist, so ist $AA'^{-1}$ mit allen $\gamma_k$ vertauschbar, also wie man leicht einsieht, const. 1.

$A$ die Determinante 1 hat, so ist dieser Faktor auf die Werte $\pm 1$, $\pm i$ beschränkt. Wenn $O$ und $O'$ die $A$ und $A'$ zugeordnet sind, so ist $O \cdot O'$ offenbar $A \cdot A'$ zugeordnet. Wir haben also in

$$O \rightarrow A$$

eine (mehrdeutige!) vierdimensionale Darstellung der Lorentzgruppe — bzw. der orthogonalen $\{o_{kl}\}$ mit reellem bzw. reinimaginärem $o_{kl}$ für $k \neq 4$, $l \neq 4$ oder $k = 4$, $l = 4$ bzw. $k = 4$, $l \neq 4$ oder $k \neq 4$, $l = 4$ vor uns.

Die Vermutung läge nahe, daß es die identische ist, d. h.

$$O = A.$$

Indessen ist dies, wie es aus der weiter unten folgenden Eigenschaft der $A$ folgt, und man sich auch leicht direkt überzeugt, nicht der Fall: d. h. $\psi$ hat keineswegs die relativistischen Transformationseigenschaften eines gewöhnlichen Vierervektors*.

Wir wollen hier auf die Eigenschaften dieser Darstellung nicht erschöpfend eingehen, nur ein wesentliches Moment sei hervorgehoben: diese vierdimensionale Darstellung zerfällt in zwei zweidimensionale, d. h. bei Einführen eines geeigneten Koordinatensystems im Raume der $\psi$-Vektoren (oder auch bei geeigneter Wahl der $\gamma_k$) transformieren die $A$ sowohl die zwei ersten als auch die zwei letzten Komponenten von $\psi$ nur untereinander. Oder „koordinatenlos" formuliert: es gibt zwei aufeinander senkrechte zweidimensionale Unterräume unseres vierdimensionalen Vektorraumes, deren jeder durch die $A$ in sich selbst transformiert wird.

Hierzu genügt es offenbar, eine mit allen $A$ vertauschbare Matrix mit zwei doppelten Eigenwerten anzugeben: ihre Eigenvektoren** des einen und des anderen Eigenwertes bilden dann die gewünschten Unterräume. Eine solche Matrix ist nun $\gamma_1 \gamma_2 \gamma_3 \gamma_4 = \alpha$.

In der Tat ist

$$A^{-1} \alpha A = A^{-1} \gamma_1 A \cdot A^{-1} \gamma_2 A \cdot A^{-1} \gamma_3 A \cdot A^{-1} \gamma_4 A$$
$$= \gamma_1' \gamma_2' \gamma_3' \gamma_4' = \prod_{k=1}^{4} \left(\sum_{l=1}^{4} o_{lk} \gamma_l\right),$$

und dies (wegen der Vertauschungseigenschaften der $\gamma_k$ sowie der Orthogonalität von $\{o_{kl}\}$)

$$= \gamma_1 \gamma_2 \gamma_3 \gamma_4 = \alpha,$$

* Daß eine Größe mit vier Komponenten kein Vierervektor ist, ist ein in der Relativitätstheorie nie vorgekommener Fall, im Diracschen $\psi$-Vektor tritt das erste Beispiel einer solchen auf. Wieder zeigt sich (vgl. S. 871, Anm. *), wie verschieden der Raum der $\psi$-Vektoren von der $xyzt$-Welt ist!

** Das heißt Hauptachsenrichtungen.



d. h. $\alpha$ mit $A$ vertauschbar. Ferner zeigt man leicht

$$\alpha^2 = 1,$$

d. h. $\alpha$ hat die Eigenwerte $\pm 1$, und etwa

$$\gamma_1^{-1} \alpha \gamma_1 = \gamma_1 \alpha \gamma_1 = -\alpha,$$

also hat es dieselben Eigenwerte wie $-\alpha$, d. h. beide doppelt*.

VIII. Die $\gamma_k$ sind zwar hermiteische Matrizen, die

$$\gamma'_k = \sum_{l=1}^{4} o_{lk} \gamma_l$$

sind es aber, sobald eines der reinimaginären $o_{kl} \neq 0$ ist (d. h. sobald eine Bewegung und nicht bloß Drehung des Bezugssystems erfolgt), nicht mehr, und daher ist dann $A$ nicht unitär. Somit ändert sich dann beim Übergang $\psi \rightarrow A \psi'$ die Größe

$$(\psi, \psi) = \sum_{k=1}^{4} |\psi_k|^2,$$

die die „Wahrscheinlichkeit" bzw. die „elektrische Dichte" darstellt. Dies ist (vgl. Anm. **, S. 869) nicht weiter überraschend: diese Größe ist ja relativistisch keine Invariante, sondern die Zeitkomponente eines Vektors. Diesen Vektor gilt es zu bestimmen.

Zu diesem Zwecke bemerken wir folgendes: die Wahrscheinlichkeit $(\psi, \psi)$ ist der Wert der zur Matrix 1 gehörigen Hermiteschen Form, für den Vektor $\psi$. Anstatt zu fragen, wie sich dies bei Änderungen des Bezugssystems ändert, können wir allgemeiner fragen: wie ändert sich der Wert der zur Matrix $U$ gehörigen Hermiteschen Form für den Vektor $\psi$?

$\psi$ geht in $A \psi$ über**, also der Wert unserer Hermiteschen Form $(\psi, U\psi)$ in $(A\psi, UA\psi) = (\psi, A^\dagger U A \psi)$; wir können also sagen: $U$ geht in $A^\dagger U A$ über. Daß die Wahrscheinlichkeit, d. h. 1, nicht invariant ist, besagt eben: es ist allgemein $A^\dagger A \neq 1$.

Die Transformationseigenschaft $U \rightarrow A^\dagger U A$ ist eine unübersichtliche, angenehmer wäre eine wie $U' \rightarrow A^{-1} U' A$, da $A$ durch etwas Ähnliches definiert wurde***. Für unitäre $A$ wäre beides dasselbe, aber $A$ ist nicht unitär!

---

* $\alpha$ ist Diracs Matrix $\varrho_1$. Das „geeignete" Koordinatensystem des $\psi$-Vektorraumes ist offenbar eines, in dem $\alpha$ die Diagonalform hat. Man zeigt übrigens leicht, daß im wesentlichen nur die Matrizen 1 und $\alpha$ mit allen $A$ vertauschbar sind.

** Von der Abhängigkeit des $\psi$ vom Weltpunkte $x\,y\,z\,t$ bzw. $x'\,y'\,z'\,t'$ sehen wir jetzt ab: $\psi$ sei stets in entsprechenden Weltpunkten genommen.

*** Nämlich

$$A^{-1} \gamma_k A = \gamma'_k = \sum_{l=1}^{4} o_{lk} \gamma_l.$$

IX. Trotzdem gilt für $A$ eine ebenso weitgehende (aber andere!) Beschränkung wie die Unitarität, und diese wird uns an unser Ziel bringen; sie werde daher zuerst hergeleitet.

Nach Definition von $A$ ist:

$$A^{-1}\gamma_k A = \gamma'_k = \sum_{l=1}^{4} o_{lk}\gamma_l$$

also nach Anwendung von † (weil die $\gamma_k$ hermiteisch sind)

$$A^{\dagger}\gamma_k A^{\dagger -1} = \gamma_k'^{\dagger} = \sum_{l=1}^{4} \pm o_{lk}\gamma_l,$$

wobei + bzw. — gilt, je nachdem $o_{lk}$ reell oder rein imaginär ist, d. h. ob eine gerade oder ungerade Zahl der $k, l$ gleich 4 ist. D. h. wir müssen im Schema

$$\begin{array}{l} o_{11}\gamma_1 + o_{21}\gamma_2 + o_{31}\gamma_3 + o_{41}\gamma_4 \\ o_{21}\gamma_1 + o_{22}\gamma_2 + o_{32}\gamma_3 + o_{42}\gamma_4 \\ o_{31}\gamma_1 + o_{32}\gamma_2 + o_{33}\gamma_3 + o_{44}\gamma_4 \\ o_{41}\gamma_1 + o_{42}\gamma_2 + o_{43}\gamma_3 + o_{44}\gamma_4 \end{array}$$

in den drei ersten Zeilen und dann in den drei ersten Spalten das Vorzeichen umkehren. Das letztere können wir bewirken, indem wir rechts und links mit $\gamma_4$ multiplizieren, das erstere (da es sich ja um $\gamma'_1, \gamma'_2, \gamma'_3, \gamma'_4$ handelt!), indem wir rechts und links mit $\gamma'_4$ multiplizieren*. Also ist

$$A^{\dagger}\gamma_k A^{\dagger -1} = \gamma_4\gamma'_4\cdot\gamma'_k\cdot\gamma'_4\gamma_4 = \gamma_4\cdot\gamma'_4\gamma'_k\gamma'_4\cdot\gamma_4 = \gamma_4\cdot A^{-1}\gamma_4\gamma_k\gamma_4 A\cdot\gamma_4,$$

d. h.

$$\gamma_4 A\gamma_4 A^{\dagger}\cdot\gamma_k = \gamma_k\cdot\gamma_4 A\gamma_4 A^{\dagger}.$$

Da dies für alle $\gamma_k$ gilt, muß $\gamma_4 A\gamma_4 A^{\dagger} = 1$ sein**. Diese Gleichung können wir durch linksseitige Multiplikation mit $A^{-1}\gamma_4$ und rechtsseitige mit $\gamma_4$ in

$$\gamma_4 A^{\dagger}\gamma_4 = A^{-1}$$

umformen.

Jetzt sehen wir: wenn $U$ in $A^{\dagger}UA$ übergeht, so brauchen wir nur $U' = \gamma_4 U$, $U = \gamma_4 U'$ zu setzen; $U'$ geht in

$$\gamma_4\cdot A^{\dagger}\cdot\gamma_4 U'A = A^{-1}U'A$$

über. $U'$ hat somit die erwünschte Transformationseigenschaft.

---

* Wegen
$$\gamma_k^2 = \gamma_k'^2 = 1, \qquad (k = 1, 2, 3, 4)$$
$$\gamma_k\gamma_l + \gamma_l\gamma_k = \gamma'_k\gamma'_l + \gamma'_l\gamma'_k = 0, \qquad (k \neq l,\ k, l = 1, 2, 3, 4).$$

** Denn $\gamma_4 A\gamma_4 A^{\dagger}$ ist mit allen $\gamma_k$ vertauschbar, also gleich const. 1. Da es die Determinante 1 hat, ist die Konstante gleich $\pm 1$, $\pm i$; und da sie von $A$ stetig abhängt und für $A = 1$ gleich 1 ist, ist sie stets gleich 1.

X. Jetzt ist es ein leichtes, mit 1 fertig zu werden: es entspricht bei Zugrundelegung der Transformationseigenschaft $U' \rightarrow \Lambda^{-1} U' \Lambda$ der Matrix $\gamma_4$. Diese geht in $\Lambda^{-1}\gamma_4\Lambda = \gamma_4' = \sum_{l=1}^{4} o_{lk}\gamma_l$ über, ist also die Zeitkomponente des Vektors $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3, \gamma_4$.

Die $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$ entsprechen analog den Matrizen $\gamma_4\gamma_1, \gamma_4\gamma_2, \gamma_4\gamma_3$, oder wenn wir von den komplex-orthogonalen Vektorkomponenten zu denjenigen übergehen, die die Komponenten des Lorentz-Vektors sind, so wird daraus $c i \cdot \gamma_4\gamma_1$, $c i \cdot \gamma_4\gamma_2$, $c i \cdot \gamma_4\gamma_3$. Die Zahlenwerte gewinnen wir, indem wir in die Hermiteschen Formen dieser Matrizen den Vektor $\psi$ einsetzen.

$$(\psi, c i \cdot \gamma_4\gamma_1\psi), \quad (\psi, c i \cdot \gamma_4\gamma_2\psi), \quad (\psi, c i \cdot \gamma_4\gamma_3\psi)^*.$$

Hierzu kommt die Zeitkomponente $(\psi, \psi)$, diese vier bilden den Strom, welcher (im Gegensatz zu Gordons Strom, vgl. S. 868, Anm.*** die Ableitungen der $\psi_k$ nicht enthält.

Um den Strom mit Hilfe der $\psi_k$ effektiv hinschreiben zu können, müssen wir über die $\gamma_k$ konkret verfügen. So wird z. B. bei Diracs Wahl der $\gamma_k$**

$$\begin{aligned}
(\psi, \psi) &= |\psi_1|^2 + |\psi_2|^2 + |\psi_3|^2 + |\psi_4|^2 \\
(\psi, c i \cdot \gamma_4\gamma_1\psi) &= 2c\,\Re(\psi_1\overline{\psi_4} + \psi_2\overline{\psi_3}) \\
(\psi, c i \cdot \gamma_4\gamma_2\psi) &= 2c\,\Im(\psi_1\overline{\psi_4} + \psi_2\overline{\psi_3}) \\
(\psi, c i \cdot \gamma_4\gamma_3\psi) &= 2c\,\Re(\psi_1\overline{\psi_3} - \psi_2\overline{\psi_4})
\end{aligned}$$

(wenn $z = x + iy$ eine komplexe Zahl ist, so ist $\Re z = x$, $\Im z = y$ sein Real- bzw. Imaginärteil).

---

* Die Matrizen $c i \cdot \gamma_4\gamma_k$ $(k \neq 4)$ sind hermiteisch:

$$(c i \cdot \gamma_4\gamma_k)^\dagger = -c i \cdot \gamma_k\gamma_4 = c i \cdot \gamma_4\gamma_k.$$

** Dort sind $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3, \gamma_4$ bzw. gleich

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & -i \\ 0 & 0 & -i & 0 \\ 0 & i & 0 & 0 \\ i & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} 0 & 0 & -i & 0 \\ 0 & 0 & 0 & i \\ i & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -i & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

und daher $i \cdot \gamma_4\gamma_1$, $i \cdot \gamma_4\gamma_2$, $i \cdot \gamma_4\gamma_3$ bzw.

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & -i \\ 0 & 0 & i & 0 \\ 0 & -i & 0 & 0 \\ i & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

XI. Wir müssen vom soeben gefundenen Strome zeigen, daß er stets (für alle reellen $\Phi_1$, $\Phi_2$, $\Phi_3$, $V$) divergenzfrei ist — sonst ist er kein Äquivalent für den Strom der Gordonschen Theorie. Indessen ist dies leicht direkt zu verifizieren (unter Berücksichtigung der Diracschen Gleichung für $\psi$).

In der Tat ist:

$$\frac{\partial}{\partial x}(\psi, ci\cdot\gamma_4\gamma_1\psi) + \frac{\partial}{\partial y}(\psi, ci\cdot\gamma_4\gamma_2\psi) + \frac{\partial}{\partial z}(\psi, ci\cdot\gamma_4\gamma_3\psi) + \frac{\partial}{\partial t}(\psi, \psi)^*$$

$$= 2\Re\left\{\left(\psi, ci\cdot\gamma_4\gamma_1\cdot\frac{\partial}{\partial x}\psi\right) + \left(\psi, ci\cdot\gamma_4\gamma_2\cdot\frac{\partial}{\partial y}\psi\right) + \left(\psi, ci\cdot\gamma_4\gamma_3\cdot\frac{\partial}{\partial z}\psi\right) + \left(\psi, \frac{\partial}{\partial t}\psi\right)\right\}$$

$$= \frac{4\pi}{h}\Im(\psi, \{ci\cdot\gamma_4\gamma_1\cdot p + ci\cdot\gamma_4\gamma_2\cdot q + ci\cdot\gamma_4\gamma_3\cdot r + W\}\psi)$$

$$= -\frac{4\pi c}{h}\Re\left(\psi, \left\{\gamma_4\gamma_1\cdot p + \gamma_4\gamma_2\cdot q + \gamma_4\gamma_3\cdot r + \frac{W}{ci}\right\}\psi\right)$$

$$= -\frac{4\pi c}{h}\Re\left(\psi, \gamma_4\left\{\gamma_1 p + \gamma_2 q + \gamma_3 r + \gamma_4\frac{W}{ci}\right\}\psi\right)$$

$$= -\frac{4\pi c}{h}\Re\left(\psi, \gamma_4\left\{\gamma_1\Phi_1 + \gamma_2\Phi_2 + \gamma_3\Phi_3 + \gamma_4\frac{V}{ci} - 1\,mci\right\}\psi\right)$$

(da $\Phi_1$, $\Phi_2$, $\Phi_3$, $V$ reelle Koordinatenfunktionen sind)

$$= -\frac{4\pi c}{h}\Re\left\{\Phi_1\cdot(\psi, \gamma_4\gamma_1\psi) + \Phi_2\cdot(\psi, \gamma_4\gamma_2\psi) + \Phi_3\cdot(\psi, \gamma_4\gamma_3\psi) - \frac{V}{ci}(\psi, \psi) + mci(\psi, \gamma_4\psi)\right\}$$

$$= -\frac{4\pi c}{h}\Im\left\{\Phi_1\cdot(\psi, i\gamma_4\gamma_1\psi) + \Phi_2\cdot(\psi, i\gamma_4\gamma_2\psi) + \Phi_3\cdot(\psi, i\gamma_4\gamma_3\psi) + \frac{V}{c}(\psi, \psi) + mc(\psi, \gamma_4\psi)\right\}.$$

Und dies verschwindet, denn der Inhalt der Klammer $\{\ \}$ ist reell, da alle Matrizen $i\gamma_4\gamma_1$, $i\gamma_4\gamma_2$, $i\gamma_4\gamma_3$, 1, $\gamma_4$ hermiteisch sind.

---

* Es gilt für alle hermiteischen Matrizen $X$

$$\frac{\partial}{\partial u}(\psi, X\psi) = \left(\frac{\partial}{\partial u}\psi, X\psi\right) + \left(\psi, \frac{\partial}{\partial u}X\psi\right) = \left(X\frac{\partial}{\partial u}\psi, \psi\right) + \left(\psi, X\frac{\partial}{\partial u}\psi\right) = 2\Re\left(\psi, X\frac{\partial}{\partial u}\psi\right).$$

## Schlußbemerkungen.

XII. Die soeben angestellten Überlegungen ließen sich weiter verfolgen, insbesondere kann man allgemein feststellen, was für relativistische Transformationseigenschaften beliebigen Matrizen $U$ zukommen können. Da sich $U$ nach $U \rightarrow \Lambda^{\dagger} U \Lambda$ transformiert, ist es zweckmäßig, wieder $U' = \gamma_4 U$ mit der Transformationseigenschaft $U' \rightarrow \Lambda^{-1} U' \Lambda$ zu betrachten. Nun sind die 16 Matrizen

$$1;\quad \gamma_1,\ \gamma_2,\ \gamma_3,\ \gamma_4;\quad \gamma_1\gamma_2,\ \gamma_1\gamma_3,\ \gamma_1\gamma_4,\ \gamma_2\gamma_3,\ \gamma_2\gamma_4,\ \gamma_3\gamma_4;$$
$$\gamma_1\gamma_2\gamma_3,\ \gamma_1\gamma_2\gamma_4,\ \gamma_1\gamma_3\gamma_4,\ \gamma_2\gamma_3\gamma_4;\quad \gamma_1\gamma_2\gamma_3\gamma_4,$$

wie man leicht zeigt, linear unabhängig, daher ist jedes $U'$ ein lineares Aggregat von ihnen. Andererseits sieht man sofort, daß die fünf Gruppen — in die wir sie durch Semikolon einteilten — die Transformationseigenschaften

Invariante, Vierervektor, Sechservektor (d. i. schiefsymmetrischer Tensor), Vierervektor, Invariante

haben. Nur diese kommen also in Frage.

Der erste Vierervektor entspricht, wie wir sahen, dem Strome, der Sechservektor wohl, was hier nicht näher ausgeführt werde, dem Spin. Was die drei übrigen Größen sind, wissen wir vorläufig nicht.

# Polare und axiale Vektoren in der Physik.

Von **Jan von Weyssenhoff** in Wilno.

(Eingegangen am 5. April 1928.)

**Es wird eine anschauliche Unterscheidungsmethode zwischen polaren und axialen Vektoren in der Physik angegeben, die von Koordinaten, Vektorkomponenten, Spiegelungen u. dgl. keinen Gebrauch macht. Dadurch erweist sich nochmals die Einteilung aller physikalischen Vektorgrößen in polare und axiale als ohne Willkür durchführbar. Nichtsdestoweniger ist es aus praktischen Gründen in der Vektorrechnung vorteilhafter, diesen Unterschied durch spezielle Abmachungen zu verwischen.**

Vor einigen Jahren hat in dieser Zeitschrift eine interessante Diskussion über das oben angeführte Thema stattgefunden*, die im Prinzip durch die Ausführungen Prandtls als erledigt zu betrachten ist. Doch sei es mir gestattet, noch einige weitere Bemerkungen hinzuzufügen. Insbesondere will ich in Nr. 2 eine Unterscheidungsmethode zwischen polaren und axialen Vektoren besprechen, welche jeden Physiker wohl mehr ansprechen wird, als die übliche Methode der Spiegelung oder Inversion, von der auch Prandtl Gebrauch macht und welche, wie es scheint, den Kern der Sache noch unmittelbarer trifft.

## I.

1. Die Spiegelung eines geometrischen oder kinematischen Gebildes stellt keine prinzipiellen Schwierigkeiten dar, aber was man unter einem Spiegelbilde irgend einer physikalischen Erscheinung zu verstehen hat. das ist nicht ohne weiteres klar und dürfte sich auch in einigen Worten allgemein nicht präzisieren lassen. Um zu wissen, wie eine physikalische Größe sich bei Spiegelung verhält, muß man auf ihre Definition zurückgreifen, muß man die Gesetze durchmustern, die diese Größe mit anderen Größen verknüpfen usw. Es ist wohl z. B. nicht unmittelbar einleuchtend, was bei „Inversion der Erdkugel“ mit dem magnetischen Erdfeld geschieht.

2. Die jetzt folgenden Überlegungen sind die Weiterentwicklung einer Bemerkung Borels** über den Gegensatz zwischen links und rechts***. Ich darf wohl annehmen, daß das Phantastische des folgenden Gedanken-

* F. Emde, ZS. f. Phys. **12**, 258, 1923; **16**, 209, 1923; L. Prandtl, ebenda **15**, 159, 1923; F. Fiala, ebenda **17**, 35, 1923.

** E. Borel, L'Espace et le Temps, Paris 1922.

*** „Rechts“ ist bekanntlich eine Beziehung zwischen drei Richtungen: von unten nach oben, von hinten nach vorn, von links nach rechts.

experiments niemanden stören wird, und daß jeder imstande sein wird, darin leicht das Wesentliche vom Unwesentlichen zu unterscheiden.

Stellen wir uns einen stets mit dichten Wolken bedeckten Planeten vor, der von intelligenten Wesen bewohnt ist, und es sei uns gelungen, mit diesen in radiotelegraphischen Verkehr zu treten. Da ist es nun nur zu erklärlich, daß wir ihnen unser ganzes Wissen hinüberzutelegraphieren versuchen werden. Bei tadellosem Funktionieren unserer funkentelegraphischen Apparate wird es uns auch ohne Mühe gelingen — bis auf einige Kleinigkeiten! Was wir z. B. rechts und was links nennen, welche drei aufeinander senkrechte Richtungen wir als Rechtssystem, welche als Linkssystem bezeichnen oder, anders ausgedrückt, welchen Schraubensinn wir einem vorgegebenen Dreikant zuschreiben, dafür werden wir keine Ausdrucksmittel in unserer telegraphischen Sprache finden. Ebenso werden wir bemerken, daß alle die Größen, die wir schlechthin Vektoren (Skalare) nennen, in zwei Klassen zerfallen, je nachdem wir ihre Richtung (Vorzeichen) unseren fernen Freunden übermitteln können oder bloß ihre Doppelrichtung (absoluten Betrag). Die ersten nennen wir polare Vektoren (echte oder gerade Skalare), die zweiten axiale Vektoren (Pseudoskalare oder ungerade Skalare).

3. So ist der elektrische Strom ein polarer Vektor: die Richtung „zum Zink" eines Kupfer-Schwefelsäure-Zink-Elementes, das nach unseren radiotelegraphischen Anweisungen gebaut werden kann, gibt den Richtungssinn des Stromes im Schließungskreise des Elementes an. Das elektrische Feld um ein geriebenes Schwefelstück weist von außen nach innen: die elektrische Feldstärke ist ein polarer Vektor; das Stück Schwefel wurde durch Reibung negativ elektrisch: die Elektrizitätsmenge ist ein echter Skalar usw.

4. Anders bei magnetischen Größen. Welche Experimente auch unsere Lehrlinge nach unseren Anweisungen auf dem „bewölkten Planeten" anstellen mögen, nie werden sie entscheiden können, ob sie die positive Richtung der magnetischen Vektoren ebenso gewählt haben wie wir. In der Mitte eines kreisförmigen Stromes steht die magnetische Feldstärke senkrecht zur Stromebene, seine Doppelrichtung ist bestimmt, aber welche Richtung wir der magnetischen Feldstärke beilegen, das können die Bewohner des Planeten nicht von uns erfahren. Ebenso welches Ende einer magnetischen Nadel wir positiv, welches wir negativ nennen*.

* Es scheint mir also, daß man — entgegengesetzt der Meinung Abrahams in seinem klassischen Lehrbuch — die polare oder axiale Natur der elektrischen und magnetischen Vektoren ohne Bezugnahme auf den Hall-Effekt erkennen kann.

5. Man könnte also geneigt sein zu sagen, daß polare Vektoren in der Physik solche sind, deren Richtung man eindeutig ohne Bezugnahme auf eine Rechtsschraube (oder eine Linksschraube) definieren kann; alle anderen sollen axial heißen. Doch wollen wir diese Definition noch etwas verbessern, um der Tatsache gerecht zu werden, daß die „Rechtsschraube" auch in versteckter Form auftreten kann. So könnte ein experimenteller Physiker behaupten, daß er die Richtung der magnetischen Feldstärke ohne Bezugnahme auf irgend eine Schraube dadurch festsetzen kann, daß sie in irgend einem magnetischen Felde gleich der Richtung SN einer genügend kleinen magnetischen Nadel sein soll, die sich im magnetischen Erdfelde von Süden nach Norden einstellt. Wir sehen, daß der springende Punkt, um den es sich hier handelt, die individuelle Aufweisung* einer Richtung ist. Die Wahl zwischen einer Rechts- und einer Linksschraube kann bekanntlich nur durch eine solche individuelle Aufweisung geschehen. Wir können also sagen: Polar nennen wir solche Vektoren, deren Richtung ohne individuelle Aufweisung irgendwelcher Richtungen eindeutig definiert werden kann; die anderen heißen axial.

6. In Nr. 2 mußten wir annehmen, daß der Himmel des fernen Planeten immer dicht bewölkt ist, denn anders könnten wir durch drei nicht auf einem Großkreise liegende Sterne unseren fernen Freunden erklären, was wir rechts und was wir links nennen. In Konsequenz hiervon könnten diese weiter ermitteln, welche Richtungen wir axialen Vektoren zuschreiben. Die Erklärung an den Sternkonstellationen kann man gewissermaßen als „mittelbare individuelle Aufweisung" auffassen. Sie ist durch die Existenz besonders auffallender Himmelskörper bedingt.

7. Nun könnte man den Einwand erheben, daß wir auch beim Übermitteln der Richtung von polaren Vektoren von einer Art „mittelbarer individueller Aufweisung" Gebrauch machten, die mit der Existenz von chemischen Elementen im Zusammenhang steht; so sprachen wir z. B. in Nr. 3 von Zink, Schwefel usw. Dadurch wird aber der Gedankengang der Nr. 5 keineswegs gestört, da es sich jedenfalls dabei um keine individuelle Aufweisung von Richtungen handelt.

8. In Nr. 2 haben wir noch eine stillschweigende Annahme gemacht, nämlich die, daß die Bewohner des fernen Planeten nicht identisch mit uns gebaut sind. Ihr Herz braucht z. B. nicht links, wie das unserige, zu liegen. Dieselbe Annahme muß auch das ganze organische Leben in der

* Siehe H. Weyl, Philosophie der Mathematik und Naturwissenschaft, München 1927, S. 57; Raum, Zeit, Materie, 5. Aufl., Berlin 1923, S. 8.



Ferne betreffen, denn anders könnten z. B., nach der Entdeckung Pasteurs, gewisse Schimmelpilze rechtsdrehende Weinsäure von linksdrehender unterscheiden. Diese Frage steht im Zusammenhange mit der Tatsache, daß wir bis jetzt keine allgemeinen Naturgesetze kennen, in denen die beiden Schraubensinne des Raumes eine verschiedene Rolle spielen. Die Erschließung eines solchen Gesetzes* würde die willkürfreie Einteilung der Vektoren in polare und axiale illusorisch machen, so wie gegenwärtig — meinem Ermessen nach — die Einteilung der physikalischen Vektorgrößen in solche, die „von Hause aus" kovarariant und kontravariant sind oder der polaren Vektoren in pfeilartige und doppelschichtartige und der axialen in drehstreckartige und drehscheibenartige nicht ohne Willkür (d. h. unabhängig von der zugrunde gelegten Reihenfolge der Definitionen) durchführbar ist.

## II.

Ich lasse jetzt noch einige Bemerkungen und Andeutungen folgen, die im allgemeinen Zusammenhang mit der anfangs erwähnten Diskussion stehen.

9. Die Ausführungen des ersten Teiles dürften wohl, wegen ihrer vollständigen Anschaulichkeit, für jeden Physiker ohne weiteres klar sein, obwohl wir uns dort auf keine spezielle Definition des Vektorbegriffs — die von verschiedenen Autoren verschieden gebraucht wird — gestützt haben. Wie in der experimentellen Physik allgemein üblich, haben wir uns jeden Vektor auf Erden mit einer bestimmten Richtung behaftet gedacht. Wenn man z. B. der magnetischen Feldstärke einen bestimmten Drehsinn, aber keine bestimmte Drehrichtung erteilen wollte, so müßte man die Magnetnadeln nicht mit SN, sondern mit einem Pfeil um die Nadel herum bezeichnen u. dgl. — Diesen Drehsinn könnte man auch telegraphisch übermitteln.

10. In den Lehrbüchern der Vektorrechnung stellt man gewöhnlich von Anfang an die Vektoren durch geradlinige Pfeile dar; dadurch, und indem man von vornherein eine feste Zuordnung zwischen Richtung und Drehsinn festsetzt, verwischt man — wie Spielrein in seinem ausgezeichneten Lehrbuche** sagt — den Unterschied zwischen polaren und axialen Vektoren. Kein Wunder, daß dann die Erklärung dieses Unterschiedes nur schwer gelingt. Es scheint, daß der pädagogisch einzig

---

* Ich lasse die Frage offen, ob sie uns nicht dazu veranlassen würde, die ganze Lehre vom Raume von Grund aus umzubauen.

** J. Spielrein, Lehrbuch der Vektorrechnung, 2. Aufl., Stuttgart 1926.

richtige Weg darin besteht, den Unterschied zwischen polaren und axialen Vektoren zu erklären, noch ehe man den Lernenden daran gewöhnt hat, sich jeden Vektor als Pfeil vorzustellen.

11. Man kann die Zuordnung zwischen Richtung und Drehsinn auf zweierlei Art bewerkstelligen:

a) mittels einer Rechts- (Links-) Schraube,

b) in derselben Weise, wie die Richtung der $x$-Achse dem positiven Drehsinn in der $yz$-Ebene zugeordnet ist.

Beim Gebrauch der zweiten Methode würden die bekannten Formeln

$$[\boldsymbol{a}\boldsymbol{b}] = \begin{vmatrix} \boldsymbol{i}, & \boldsymbol{j}, & \boldsymbol{k} \\ a_x, & a_y, & a_z \\ b_x, & b_y, & b_z \end{vmatrix}, \quad \operatorname{rot}\boldsymbol{b} = \begin{vmatrix} \boldsymbol{i}, & \boldsymbol{j}, & \boldsymbol{k} \\ \frac{\partial}{\partial x}, & \frac{\partial}{\partial y}, & \frac{\partial}{\partial z} \\ b_x, & b_y, & b_z \end{vmatrix} \tag{1}$$

sowohl in rechtsgängigen wie in linksgängigen kartesischen Koordinaten gelten, aber die Richtung mancher Vektoren (z. B. der magnetischen Feldstärke!) wäre dann von dem zugrunde gelegten Achsenkreuz abhängig. Obwohl das vom höheren Standpunkte aus vielleicht sogar erwünscht wäre und den Unterschied zwischen polaren und axialen Vektoren deutlich hervortreten ließe, so würde das wohl zu sehr von dem gewöhnlichen physikalischen Gebrauch abweichen. Deshalb ist die erste Methode die allgemein übliche. Indem sie sich aber von vornherein auf einer individuellen Aufweisung von Richtungen stützt, verwischt sie den Unterschied zwischen polaren und axialen Vektoren und schreibt jedem Vektor eindeutig eine Richtung zu. Um dann aber die Einfachheit der Formeln (1) durch Einführung eines $\pm$-Faktors nicht zu stören, muß man sich bekanntlich auf rechts- (links-) gängige Koordinaten beschränken. Das ist aber weiter kein Nachteil, da die Formeln (1) sowieso nur in rechtwinkligen geradlinigen Koordinaten gelten.

12. Die Vektorrechnung verdankt eben ihre Einfachheit und große Verbreitung (im Vergleich mit der Grassmannschen Ausdehnungslehre, aus der sie sich herauskristallisiert hat) dem Umstande, daß sie sich auf möglichst wenige Größenarten beschränkt (auf Skalare und Vektoren im einfachsten Sinne, d. h. gerichtete Strecken — Punktdifferenzen im Sinne Grassmanns)*. Es wäre also gewissermaßen als ein Rückschritt zu bezeichnen, wenn man in die Vektorrechnung wieder zwei Arten von Vektoren einführen wollte. Wer auf den Unterschied zwischen polaren

* In dieser Beziehung ist der Vektorrechnung die Quaternionenrechnung Hamiltons noch überlegen. Wir wollen hier die Frage beiseite lassen, warum die Vektorrechnung die Quaternionenrechnung fast völlig verdrängt hat.



und axialen Vektoren Wert legt, der greife direkt zu dem Grassmannschen Rechenverfahren oder noch besser zur Affinorrechnung (Tensorrechnung), wo dieser Unterschied, und noch manches mehr, voll zur Geltung kommt.

## III.

Ich hoffe, daß die Ausführungen des ersten Teiles jeden Physiker davon überzeugen werden, daß die „physikalischen Vektoren, sich ohne Willkür auf zwei Klassen: polare und axiale Vektoren, verteilen lassen“ *, obwohl es, wie die skizzenhaften Bemerkungen des zweiten Teiles andeuten, im allgemeinen vorteilhafter sein wird, diesen Unterschied durch spezielle Konventionen zu verwischen.

Wilno, Uniwersytet Stefana Batorego.

* Vgl. die entgegengesetzte Meinung im letzten Satze der zweiten Abhandlung Emdes (l. c.)

# Autorenregister.



# ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG
DER
DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

VON

**KARL SCHEEL**

48. BAND. 1. UND 2. HEFT

MIT 19 TEXTFIGUREN

(ABGESCHLOSSEN AM 5. APRIL 1928)



VERLAG VON JULIUS SPRINGER, BERLIN

1928

Die **Zeitschrift für Physik**
erscheint zwanglos in einzelnen Heften, die zu Bänden von 60 Bogen vereinigt werden.
Die Zeitschrift für Physik ist durch jede Buchhandlung sowie durch die Verlagsbuchhandlung Julius Springer, Berlin W 9, Linkstr. 23/24, zu beziehen. Die Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft erhalten die Zeitschrift für Physik zu einem mit dem Vorstande der Gesellschaft vereinbarten Vorzugspreis geliefert.
Die Verfasser erhalten von Arbeiten bis zu $1^1/_2$ Druckbogen Umfang 100 Sonderabdrucke, von größeren Arbeiten 50 Sonderabdrucke kostenfrei, weitere gegen Berechnung.
Manuskriptsendungen sind zu richten an Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Karl Scheel, Berlin-Dahlem, Werderstr. 28.

**48. Band.** **Inhalt.** **1. und 2. Heft.**

Druck von Friedr. Vieweg & Sohn Akt.-Ges., Braunschweig.



# ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG
DER
DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

VON

**KARL SCHEEL**

48. BAND. 11. UND 12. HEFT
MIT 48 TEXTFIGUREN
(ABGESCHLOSSEN AM 21. MAI 1928)




VERLAG VON JULIUS SPRINGER, BERLIN

1928

Die

## Zeitschrift für Physik

erscheint zwanglos in einzelnen Heften, die zu Bänden von 60 Bogen vereinigt werden.

Die Zeitschrift für Physik ist durch jede Buchhandlung sowie durch die Verlagsbuchhandlung Julius Springer, Berlin W 9, Linkstr. 23/24, zu beziehen. Die Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft erhalten die Zeitschrift für Physik zu einem mit dem Vorstande der Gesellschaft vereinbarten Vorzugspreis geliefert.

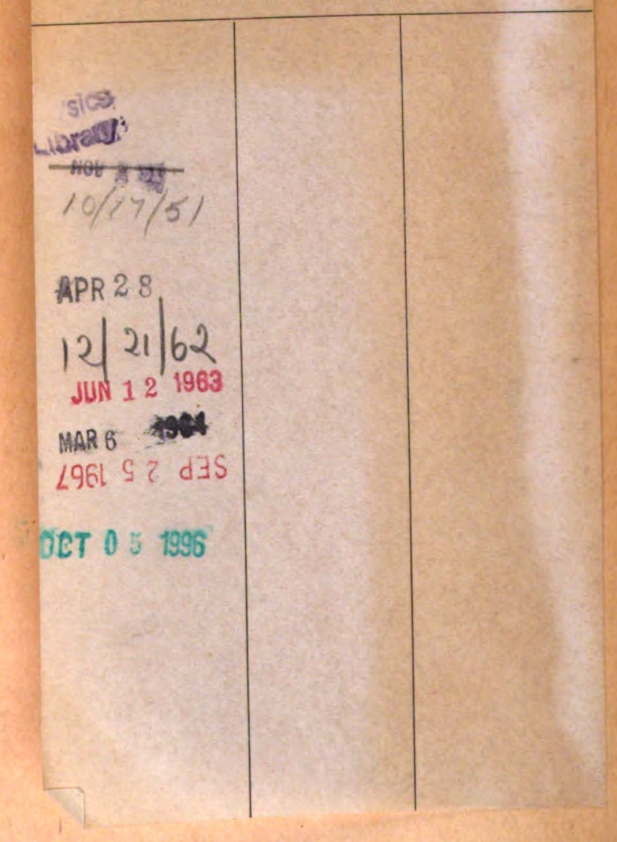
Die Verfasser erhalten von Arbeiten bis zu $1^1/_2$ Druckbogen Umfang 100 Sonderabdrucke, von größeren Arbeiten 50 Sonderabdrucke kostenfrei, weitere gegen Berechnung.

Manuskriptsendungen sind zu richten an Herrn **Geh. Reg.-Rat Professor Dr. Karl Scheel, Berlin-Dahlem, Werderstr. 28.**

**48. Band.** **Inhalt.** **11. und 12. Heft.**

Seite

Druck von Friedr. Vieweg & Sohn Akt.-Ges., Braunschweig.


STANFORD UNIVERSITY LIBRARY
To avoid fine, this book should be returned on or before the date last stamped below
10/17/51
APR 28
12/21/62
JUN 12 1963
MAR 6
OCT 05 1996

